

Copy for the Elected Office (EO/US)
PATENT COOPERATION TREATY

PCT/DE00

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

GESTHUYSEN, VON ROHR & EGGERT
Postfach 10 13 54
45013 Essen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 21 December 2001 (21.12.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 01.2067.3.wa	
International application No. PCT/DE00/01881	
International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor
<input checked="" type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address GESTHUYSEN, VON ROHR & EGGERT Postfach 10 13 54 45013 Essen Germany	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 0201/105620
	Facsimile No. 0201/1056222
Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name
<input type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality
<input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No.
	Facsimile No.
Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: Appointment of agent.	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Simin Baharlou Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--



1

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 March 2001 (20.03.01)	
International application No. PCT/DE00/01881	Applicant's or agent's file reference 99-35159
International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
Applicant GUDERIAN, Joachim et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
23 December 2000 (23.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78138 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

A01N

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/01881

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Juni 2000 (06.06.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 28 001.0	18. Juni 1999 (18.06.1999)	DE
199 60 921.7	17. Dezember 1999 (17.12.1999)	DE
100 03 660.0	28. Januar 2000 (28.01.2000)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

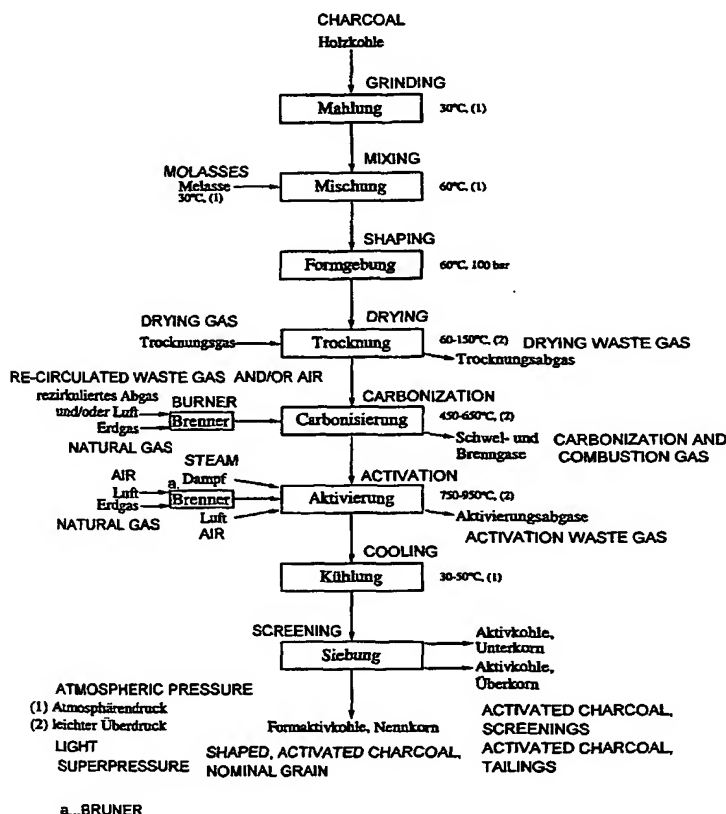
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GUDERIAN, Joachim** [DE/DE]; Eckener Strasse 62, D-44581 Castrop-Rauxel (DE). **HEIL, Volker** [DE/DE]; Lessingstrasse 52, D-44147 Dortmund (DE). **HORN, Christian** [DE/DE]; Löwenstrasse 29, D-44135 Dortmund (DE). **FESEKER, Michael** [DE/DE]; Hamburger Strasse 34, D-44135

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHAPED, ACTIVATED CHARCOAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMAKTIVKOHLE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing shaped, activated charcoal. According to the method, after being ground, carbon-bearing material, or a mixture of several carbon-bearing materials are rendered homogenous with a binding agent which contains water, or a mixture of several binding agents, at least one of which contains water. The mixture of carbon-bearing material and binding agent is then formed into shaped bodies. According to the invention, in order to consolidate the grain formation, these are dried until they exhibit a maximum total water content of 3 % by wt. in relation to the shaped body. The shaped bodies which have been formed and dried in this manner are then subjected to a carbonization and subsequently a gas activation process.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle. Hierzu wird kohlenstoffhaltiges Material oder eine Mischung mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien nach der Vermahlung mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt. Dann wird die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel zu Formkörpern geformt. Diese werden zur Festigung des

Kornverbandes erfindungsgemäß auf einen Gesamtwassergehalt von maximal 3 Gew.-% bezogen auf

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/78138 A2

Dortmund (DE). SOHNEMANN, Jens [DE/DE]; Har-
nackstrasse 31, D-44139 Dortmund (DE).

europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochwertiger Formaktivkohle sowie die durch dieses Verfahren erhältliche hochwertige Formaktivkohle.

5

Unter Aktivkohle versteht man Kohlenstoff-Strukturen aus kleinsten Graphit-Kristalliten und amorphem Kohlenstoff mit einer porösen Struktur und inneren Oberflächen zwischen 500 und 1500 m²/g. Neben Kohlenstoff enthält das hochaktive Gerüst auch geringe Mengen an chemisch gebundenem Sauerstoff und Wasserstoff. Ferner kann Aktivkohle bis 10 zu ca. 25 Gew.-% mineralische Anteile enthalten. Aktivkohlen werden beispielsweise für die Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen im großen Umfang eingesetzt. Die Aktivkohle fungiert dabei aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche als Adsorbens zur Entfernung der unerwünschten oder schädlichen Inhaltsstoffe. Mittels Aktivkohle können z.B. entfernt werden: Farb-, Geschmacks- und Geruchsstoffe aus Gasen, Chlor und Ozon aus Wasser, 15 radioaktive Gase in der Kerntechnik. Auch zur Rückgewinnung wertvoller Lösungsmittel oder zur Adsorption der Tankverluste bei der Betankung kann Aktivkohle als Adsorbens eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Aktivkohle werden Kohle oder kohlenstoffhaltige Materialien entweder mit Dehydratisierungsmitteln erhitzt und anschließend durch Auswaschen gereinigt 20 (chemische Aktivierung) oder durch trockene Destillation verkohlt und anschließend oxidativ mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid aktiviert (Gasaktivierung). Als kohlenstoffhaltige Materialien können pflanzliche (z.B. Holz, Torf, Nussschalen, Fruchtkerne, Lignite, Holzkohle), tierische (z.B. Blut, Knochen) und/oder mineralische (z.B. Braun- oder Steinkohle, petrochemische Kohlenwasserstoffe) Rohstoffe eingesetzt werden. 25

Für Anwendungen in der Flüssigkeits- und Gasreinigung müssen Aktivkohlen in pulvriger, körniger oder granulierter Form vorliegen. Entsprechende Formaktivkohle wird durch Aktivieren eines gekörnten Rohstoffs hergestellt oder man teigt vor der Aktivierung den 30 kohlenstoffhaltigen pulverisierten Rohstoff mit einem Bindemittel an, brikettiert anschließend und zerkleinert die Briketts gegebenenfalls auf die gewünschte Korngröße.

Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle bekannt. Insbesondere sind sie auch Gegenstand einer Reihe von Patenten bzw. 35 Patentanmeldungen.

Beispielsweise beschreibt die DE 38 34 743 A1 ein Verfahren zur Herstellung von grobporiger Formkohle auf der Basis von Holzkohlenstaub, Holzkohlenteer als Bindemittel und Natronlauge zur Imprägnierung durch Mischen, Kneten, Formgebung, Schwelung und Aktivierung mit Wasserdampf oder Kohlendioxid. Holzkohlenstaub und damit auch die aus diesem hergestellte Aktivkohle enthält je nach Herkunft und Rohstoff einen beträchtlichen Anteil an Asche. Diese Asche trägt jedoch nicht zur Bildung der aktiven Oberfläche der Aktivkohle bei. Die resultierenden Aktivkohlen weisen daher ein nur mäßiges Adsorptionsvermögen auf. Darüber hinaus muss die Aktivkohle zusätzlich gewaschen und getrocknet werden.

In der DE 41 32 971 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben aus feinstgemahlener Steinkohle unter Zugabe von Steinkohlenteerpech als Bindemittel beschrieben, bei dem die Steinkohle vor der Bindemittelzugabe mit Luft oxidiert und nach der Schwelung mit Wasserdampf aktiviert und anschließend mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen behandelt wird. Derartig aufwendig hergestellte Aktivkohle besitzt im Bereich der Mikroporen eine sehr enge Porenradienverteilung, die speziell für die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff geeignet ist. Für die Mehrzahl der Aktivkohleanwendungen ist der verfahrenstechnische Mehraufwand, bestehend aus einer oxidativen Vorbehandlung der Steinkohle und der zweiten Aktivierungsstufe mittels kohlenstoffabspaltender Kohlenwasserstoffe, nicht erforderlich bzw. hinderlich. Daneben ist vor den Hintergrund zunehmender Bedeutung umweltpolitischer Fragestellungen auch der Einsatz von Teer bzw. Pech als Bindemittel mit Nachteilen verbunden. Sowohl Teer wie auch Pech besitzen human- und ökotoxische Wirkung und sind schwer zu handhaben, da sämtliche Lagereinrichtungen und Transportwege beheizt werden müssen.

Die EP 423 967 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle unter Verwendung eines chemischen Aktivierungsprozesses. Ausgangsmaterial sind kohlenstoffhaltige Pflanzenprodukte, wie z.B. Nussschalen, Obst- oder Olivenkerne, mit einer Konzentration von mehr als 30 Gew.-% an natürlichem Bindemittel, insbesondere Lignin. Dieses Ausgangsmaterial wird zerkleinert, mit Phosphorsäure zur Imprägnierung gemischt, pelletiert und verkohlt. Aktivkohlen aus derartigen Pflanzenprodukten weisen für diverse Anwendungen eine zu geringe Härte auf. Des Weiteren ist bedingt durch die chemische Aktivierung ein im Vergleich zur Gasaktivierung zusätzlicher Verfahrensschritt, eine Waschung zur Säureentfernung, notwendig. Hierbei müssen zusätzliche gesetzliche Auflagen für den Umgang mit den für die Waschung notwendigen chemischen Substanzen

und den Altchemikalien berücksichtigt werden und es fallen zusätzliche Investitionskosten an.

- 5 In der US 5,306,675 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formlingen für die Herstellung von Formaktivkohle beschrieben. Edukt ist eine Mischung von Kohle und/oder Graphit, 3-10% Methylcellulose und/oder seiner Derivate als Bindemittel, 0,5-5% Polyvinylalkohol als Co-Bindemittel und 100-200% Wasser, bezogen auf den Kohlenstoff. Die Aktivkohlekörper werden nach ihrer Formgebung zuerst mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt und anschließend in einem gewöhnlichen Ofen gelagert, bis ihr Wassergehalt 15%
10 des ursprünglichen Wertes beträgt. Bei der Weiterverarbeitung zu Formaktivkohle, also der Carbonisierung und Aktivierung, kommt es zu Abplatzungen und Rissen in den Aktivkohleformlingen. Ferner sind die mit diesem Verfahren hergestellten Formlinge für viele Anwendungen nicht hinreichend fest und besitzen eine eher niedrige Härte.
- 15 Die DE 42 34 785 C2 und die DE 42 34 786 C2 beschreiben Verfahren zur Herstellung von geformter Aktivkohle durch Vermahlen der Edukte, Mischen mit einem Bindemittel, Verpressen oder Extrudieren der Mischung zu Formlingen und anschließender Carbonisierung und Aktivierung der Formlinge in einem speziellen Drehrohrofen. Die DE 42 34 786 C2 verwendet als Edukt aus Altholz gewonnene Holzkohle, die
20 DE 42 34 785 C2 eine Mischung aus Holzkohle und getrocknetem Klärschlammgranulat. Aufgrund der minderwertigen Edukte Altholz und Klärschlamm kommt es bei den hergestellten Aktivkohlen zu negativen Auswirkungen auf die Produkteigenschaften. So ist z.B. der Aschegehalt einer nach der DE 42 34 785 C2 hergestellten Aktivkohle mit 10 bis über 30 Gew.-% (bezogen auf die trockene Aktivkohle) sehr hoch. Dementsprechend liegen die
25 Werte für die spezifische Oberfläche der Aktivkohle deutlich unter denen sehr guter Produkte (beispielsweise kann bei Verwendung von Klärschlamm und Holzkohle im Verhältnis 1:1 nur eine Jodzahl von 950 m²/g gemessen werden). Die mit diesen beiden Verfahren hergestellten Aktivkohlen weisen darüber hinaus in der Regel unerwünschte Risse im Material auf, wodurch es zu einer Schwächung oder sogar zu einem Aufplatzen
30 des Kornverbundes kommen kann. Des Weiteren ist beim Einsatz von Klärschlamm und insbesondere von belastetem Altholz bei der Verkohlung eine umfangreichere Gasreinigung zu installieren, die zusätzliche Investitionskosten verursacht. Außerdem ist bei der Verwendung von Kohle aus Altholz mit Störstoffen zu rechnen, z.B. Inerten, Eisen bzw. Nichteisen-Metallen (FE/NE-Metallen), etc., die mit entsprechendem verfahrenstechnischen Aufwand entfernt werden müssen.
35

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, hochwertige Formaktivkohle sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser hochwertigen Formaktivkohle bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Insbesondere soll die Formaktivkohle kostengünstig und einfach herzustellen sein und große aktive Oberflächen und gute Härten aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren soll darüber hinaus bei
5 bereits bestehenden Anlagen zur Herstellung von Formaktivkohle ohne große Modifikationen eingesetzt werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß Hauptanspruch und die
10 Formaktivkohle gemäß dem nebengeordneten Anspruch 24. Spezielle Verfahrensmerkmale sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle wird ein kohlenstoffhaltiges Material oder eine Mischung mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien
15 nach der Vermahlung mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt. Dann wird die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel zu Formkörpern geformt. Diese werden erfindungsgemäß auf einen Gesamtwassergehalt von maximal 3 Gew.-% bezogen auf das Formkörpergewicht getrocknet. Die derart geformten und getrockneten
20 Formkörper werden nachfolgend einer Carbonisierung und abschließend einer Gasaktivierung unterzogen. In der vorliegenden Anmeldung sind hierbei unter wasserhaltigen Bindemitteln allgemein solche Bindemittel zu verstehen, die einen Wassergehalt zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-%, aufweisen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte wasserhaltige
25 Bindemittel Zuckerrübenmelasse, Zuckerrohrmelasse oder wässrige Lösungen von Natriumcarboxymethylcellulose, Stärke, Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol.

Als kohlenstoffhaltiges Material können erfindungsgemäß alle kohlenstoffhaltigen organischen Materialien eingesetzt werden. Vorzugsweise ist dieses Material bindemittelfrei.
30 Weiterhin wird bevorzugt ein kohlenstoffhaltiges Material verwendet, das durch natürliche und/oder künstliche thermische Behandlung eines kohlenstoffhaltigen Pflanzenproduktes entstanden ist. In diesem Sinn besonders bevorzugt sind Holzkohle und/oder Holzkohle aus Altholz. Weitere vorzugsweise verwendete kohlenstoffhaltige Materialien sind Torfkohle, Steinobstkerne, Nussschalen, Steinkohlenkoks und Braunkohlenkoks. Besonders bevorzugt
35 verwendet werden allerdings Holzkohlen, insbesondere Buchenholzkohlen, da die erfindungsgemäß aus Holzkohle hergestellte Formaktivkohle besonders gute Produkteigenschaften aufweist, wie beispielsweise ein hohes Adsorptionsvermögen und eine sehr gute

Härte der Formaktivkohlekörper. Dies wird erfindungsgemäß durch die natürliche Kapillarstruktur der Holzkohle begünstigt, durch die die Makroporen der Formaktivkohlekörper bereits vorgebildet sind.

- 5 Optional können dem kohlenstoffhaltigen Material ein oder mehrere Zuschlagstoffe zugesetzt werden. Geeignete Zuschlagstoffe verbessern die Verarbeitbarkeit des Gemisches aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel bei der Formgebung und/oder wirken katalytisch bei der Gasaktivierung. Erfindungsgemäß können alle im Stand der Technik für die Herstellung von Aktivkohle bekannten Zuschlagstoffe verwendet werden. Vorzugsweise
10 werden als Zuschlagstoffe KOH-Lösung, K_2CO_3 , Tenside, Stearate und/oder Carboxymethylcellulose (CMC) mit Gewichtsanteilen von jeweils bis zu 20 Gew.-% bezogen auf das Gemisch aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel eingesetzt.

- Erfindungsgemäß wird das kohlenstoffhaltige Material sowie gegebenenfalls die Zuschlagstoffe fein vermahlen. Vorzugsweise weist das Mahlprodukt dabei zu 100 % eine Korngröße von kleiner 60 μm auf. Besonders bevorzugt ist ein Kornspektrum von 100 Gew.-%
15 kleiner 60 μm und mindestens 95 Gew.-% zwischen 10 und 45 μm . In einer bevorzugten Variante wird mindestens ein kohlenstoffhaltiges Material bereits vermahlen eingesetzt.

- 20 Das Produkt der Vermahlung wird mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt. In bevorzugten Ausführungsformen werden zuerst entweder Bindemittel oder kohlenstoffhaltigen Materialien homogen vermischt und anschließend mit den kohlenstoffhaltigen Materialien oder den Bindemitteln homogen vermischt. Die homogene
25 Vermischung kann beispielsweise in einem Sigma- oder einem Z-Kneter erfolgen.

- Als Bindemittel geeignet sind alle Bindemittel, die kohlenstoffhaltige Materialien in einer homogenen Mischung benetzen und nach der Trocknung und Carbonisierung eine harte Matrix bilden können. Erfindungsgemäß wird hierfür mindestens ein wasserhaltiges
30 Bindemittel verwendet. Als wasserhaltiges Bindemittel besonders bevorzugt sind Melasse, insbesondere Zuckerrüben- und/oder Zuckerrohrmelasse, oder wässrige Lösungen von Natriumcarboxymethylcellulose, Stärke, Polyvinylacetat oder -alkohol. Im Gegensatz zu herkömmlichen Bindemitteln besitzt Melasse neben guter Verfügbarkeit, leichter Handhabbarkeit und niedrigem Preis keine human- oder ökotoxischen Bestandteile.

- 35 Sofern man eine Mischung von wasserhaltigen und nicht-wasserhaltigen Bindemitteln einsetzt, können als nicht-wasserhaltige Bindemittel alle aus dem Stand der Technik

bekannten Bindemittel verwendet werden. Der Vorzug wird hierbei Steinkohlenteer, Holzkohlenteer, Bitumen und/oder anorganischen Gelen (wie z.B. Kieselgel, Eisen- oder Aluminiumhydroxid) gegeben.

- 5 Der Anteil des Bindemittels oder der Bindemittelmischung an der Zusammensetzung kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugt werden 10 bis 60 Gew.-% Bindemittel bezogen auf die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 25 bis 40 Gew.-% Bindemittel.
- 10 Nach der homogenen Vermischung von kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel wird diese Mischung mittels üblicher Formgebungsverfahren zu Formkörpern geeigneter Größe geformt. Beispielsweise können die Rohformlinge mit Hilfe einer Kollergangpresse, einer Strangpresse oder eines Extruders geformt werden. Die Verfahrensschritte Vermischung und Formgebung werden dabei vorzugsweise in getrennten Apparaturen durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Ver-
15 mischung des kohlenstoffhaltigen Materials mit dem Bindemittel in der gleichen Apparatur wie die anschließende Formgebung durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt dies in einem Extruder.
- 20 Die Trocknung der Formkörper auf ≤ 3 Gew.-% Restfeuchte bzw. Gesamtwassergehalt erfolgt vorteilhafterweise in einer eigens dafür vorgesehenen Apparatur, bei der Verweilzeit und Aufheizungsrate bzw. -temperatur flexibel eingestellt werden können. Durch die Trocknung in einer geeigneten Apparatur anstelle des für die Carbonisierung üblichen Drehrohres können die Formkörper langsam und schonend, gegebenenfalls in ruhender
25 Schüttung, aufgeheizt werden, so dass der Kornverband der Formkörper keinen Schaden nimmt und die Formkörper nicht zerkleinert oder deformiert werden. Das nach der Trocknung erhaltene Zwischenprodukt weist so bezüglich Härte und Kornverband optimierte Eigenschaften auf und kann daher problemlos carbonisiert und aktiviert werden, ohne dass hierbei der Kornverband gesprengt wird. Bei direkter Carbonisierung der ungetrockneten
30 Formkörper erleidet der Kornverband durch zu hohe Wasserdampfpartialdrücke im Innern der Formkörper bei den hohen Carbonisierungstemperaturen eine Schwächung, was zu Härteverlust und Abplatzungen führt. Auch können die feuchten Trocknungsabgase separat abgeführt werden und gelangen somit nicht in den Gasstrom der Carbonisierung oder Aktivierung, wo sie eine unkontrollierte Aktivierungsreaktion unterhalten würden.

35

Für die Trocknung wird bevorzugt ein Bandrockner verwendet und die Formkörper werden vorteilhafterweise in ruhender Schüttung getrocknet. Besonders bevorzugt werden die Formkörper bis auf ≤ 1 Gew.-% Restfeuchte getrocknet.

5 Vorzugsweise werden die Formkörper des Weiteren in einem erhitzten und gegebenenfalls sauerstoffreduzierten oder -freien Gasstrom getrocknet. Die Führung des Gasstromes erfolgt dabei in geeigneter Weise, vorzugsweise in Gegenstrom oder Kreuzstrom zu den Formkörpern in der Trocknungsapparatur.

10 Vorteilhafterweise erfolgt die Trocknung der Formkörper innerhalb von 0,2 bis 12 Stunden. Dabei werden bevorzugt Temperaturen von 40 bis 170 °C verwendet. Besonders bevorzugt werden die Formkörper innerhalb von 0,5 bis 6 Stunden und bei 60 bis 150 °C getrocknet. Besonders bevorzugt erfolgt die Trocknung unterhalb der Selbstentzündungstemperatur der Formkörper.

15

Bei der schonenden Trocknung entweichen niederflüchtige Verbindungen sowie Wasser, wodurch die Formkörper mechanisch gefestigt werden. Daneben finden, insbesondere bei Verwendung von Melasse als Bindemittel, erste Kondensationsreaktionen zwischen den Zuckermolekülen des Bindemittels statt. Hierdurch bedingt kommt es neben der mechanischen Festigung der Formkörper durch die Trocknung auch zu einer chemischen Verfestigung.

20

Im Anschluss an die Trocknung der Formkörper werden diese nach einer der im Stand der Technik für die Herstellung von Aktivkohle bekannten Methoden carbonisiert. Als
25 Zieltemperaturen werden dabei vorteilhafterweise Temperaturen von 400 bis 750 °C verwendet. Neben dem Verlust der flüchtigen organischen Bestandteile wird bei diesen Temperaturen der Kohlenstoff aus dem Bindemittel verkohlt und es wird ein gemeinsames Kohlenstoffgitter aus dem Kohlenstoff des Bindemittels und dem des kohlenstoffhaltigen Materials aufgebaut. Besonders bevorzugt erfolgt die Carbonisierung bei 500 bis 650 °C.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Formkörper in einem Dreizonen-Drehrohr carbonisiert. Dieses Drehrohr zeichnet sich durch seine spezielle Temperaturführung aus: in der ersten Zone des Drehrohres wird das Behandlungsgut bevorzugt mit 5 °C/min auf 250 °C und in der zweiten Zone bevorzugt mit
35 10 °C/min auf die Zieltemperatur aufgeheizt; in der dritten Zone verharren die Formlinge bei der gewünschten Zieltemperatur, wobei der Stoff- und Wärmetransport im Drehrohr durch Hubschaufeln unterstützt wird. Diese spezielle Temperaturführung des Dreizonen-

Drehrohres gewährleistet ein schonendes Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus Bindemittel und Kohlstoffträger. Dies ist insbesondere für die gezielte Ausbildung der Makroporenstruktur von Bedeutung.

- 5 Nach der Carbonisierung wird die Gasaktivierung der Formkörper durchgeführt. Das Carbonisat wird hierbei nach einer aus dem Stand der Technik bekannten Methode mit Hilfe eines Gases aktiviert. Bevorzugt erfolgt die Aktivierung bei 700 bis 1000 °C. Besonders bevorzugt werden Temperaturen von 800 bis 950 °C verwendet. Zur Aktivierung der Formkörper können alle hierfür bekannten Gase verwendet werden. Insbesondere
10 geeignet sind Wasserdampf und Kohlendioxid.

- Überraschenderweise wurde festgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei abschließender Gasaktivierung insbesondere durch den Verfahrensschritt der langsamen und schonenden Trocknung sehr gute Produkthärten für die hergestellten Aktivkohlen
15 erreicht werden. Neben einer langsamen Aufheizrate, bei der die Feuchtigkeit der Formkörper über einen langen Zeitraum verteilt freigesetzt wird, ist hierbei auch eine ruhende Schüttung der weichen Formkörper von Vorteil. Dadurch kommt es bei der anschließenden Carbonisierung und Aktivierung der Formkörper nicht zu unerwünschten Rissen und damit zu einer Schwächung bzw. sogar zu einem Auf- oder Abplatzen des Kornverbundes.
20 Darüber hinaus gelangt die bei der Trocknung entstehende Wasserfeuchte aufgrund des separaten Verfahrensschrittes nicht in den Gasstrom des Carbonisators und gegebenenfalls des Aktivators, wo sie unerwünscht ist und zu unkontrollierten Gasaktivierungsreaktionen führen kann.

- 25 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aktivkohleformkörper zeigen sehr gute Produktqualitäten. Beispielsweise ist erfindungsgemäß hergestellte Formaktivkohle durch ihre hohe Abriebfestigkeit auch zur Reaktivierung geeignet, so dass sie mehrfach wiederverwendet werden kann. Darüber hinaus nutzt das Verfahren bei der Verwendung von Holzkohlen die für die Adsorptionseigenschaften vorteilhafte Holzstruktur optimal aus: Die von Holzzellen stammenden Strukturen, die bei den thermischen
30 Prozessen erhalten bleiben, werden für die Adsorption als Zugangsporen benutzt. Bezüglich des Aschegehaltes und der spezifischen Oberfläche erreicht die erfindungsgemäß hergestellte Aktivkohle überdurchschnittliche Werte. Ferner ist insbesondere die signifikante Steigerung der Härte von Carbonisat und Aktivat verglichen mit derjenigen
35 nach dem Stand der Technik hervorzuheben.

- Die Adsorptions- und Desorptionscharakteristik von Aktivkohle wird im Wesentlichen durch ihre Porenstruktur, d.h. Porendurchmesser, -volumen und -verteilung, bestimmt. Die große innere Oberfläche von Aktivkohle kann in erster Linie auf Mikroporen mit einem Radius von bis zu 2 nm zurückgeführt werden. Vorteilhafterweise kann mit dem
- 5 erfindungsgemäßen Verfahren die Porenstruktur der resultierenden Formaktivkohle gezielt beeinflusst werden, in dem beispielsweise die Parameter in den thermischen Prozessen der Trocknung, Carbonisierung und Aktivierung (z.B. Temperatur, Verweilzeit, Dampfdosierung) geeignet eingestellt oder die Rohstoffe geeignet ausgewählt (z.B. verschiedene Holzkohlen, verschiedene wasserhaltige Bindemittel) oder geeignet aufbereitet (z.B.
- 10 Korngröße des vermahlenden kohlenstoffhaltigen Materials, Wassergehalt des Bindemittels) werden. Auch durch die Verwendung von Zuschlagstoffen können die Produkteigenschaften in der gewünschten Weise beeinflusst werden. Beispielsweise führt die Verwendung eines sehr fein gemahlenden kohlenstoffhaltigen Materials in Verbindung mit erhöhtem
- 15 Pressdruck bei der Formgebung zu einem härteren Carbonisat. Wird dieses Carbonisat bei einer niedrigen Aktivierungstemperatur für vergleichsweise lange Zeit aktiviert, so besitzt das Aktivat einen erhöhten Anteil an Mikroporen. Höhere Aktivierungstemperaturen bei kürzeren Aktivierungszeiten resultieren hingegen in Aktivaten mit ausgeprägtem Übergangs- und Makroporenbereich.
- 20 Die Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohle können somit durch Veränderung der Rezeptur bzw. der Verfahrensparameter gezielt für bestimmte Anwendungen eingestellt werden. Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäß hergestellte Aktivkohle für die verschiedenen Verfahren der Lösungsmittelrückgewinnung, für die Gewinnung und Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen, für die adsorptive Gas-
- 25 reinigung, für die Brenngasaufbereitung, für die Anwendung in Kfz-Filtern (Innenraumfilter, Tankverlustfilter), für die Trink-, Ab- und Brauchwasserreinigung und für die Reinigung, Desodorierung und Entfärbung von Flüssigkeiten.
- Vorteilhafterweise ist des Weiteren mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals die
- 30 Herstellung einer hochwertigen Formaktivkohle ausschließlich auf der Basis nachwachsender Rohstoffe möglich, indem Edukte wie Holzkohlen als kohlenstoffhaltiges Material und Melasse als wasserhaltiges Bindemittel verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren berücksichtigt somit durch Verwendung ökologisch unbedenklicher nachwachsender Rohstoffe und durch prozessinterne Wärmeschaltung die Vorgaben des produktions-
- 35 integrierten Umweltschutzes.

Ferner ist bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Einsatz vorhandener Anlagen zur Herstellung von Formaktivkohle weitestgehend möglich. Es sind lediglich geringe zusätzliche Investitionskosten für den zusätzlichen Verfahrensschritt der Trocknung der Formkörper in einem eigens dafür vorgesehenen Ofen notwendig.

5

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird der erfindungsgemäße Gegenstand anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

10 Figur 1 zeigt den schematischen Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Formaktivkohle gemäß einer möglichen Ausführungsform, bei der als kohlenstoffhaltiges Material Holzkohle und als wasserhaltiges Bindemittel Melasse eingesetzt wird.

15 Die in den folgenden Ausführungsbeispielen 1 bis 3 verwendeten Edukte besitzen die in Tabelle 1 aufgeführten Spezifikationen. Die Beispiele 1 und 2 beschreiben erfindungsgemäße Herstellungsverfahren von Formaktivkohle. In Beispiel 3 wird nur der Verfahrensschritt der Trocknung der Formkörper und dessen Auswirkung auf die Härte der Formkörper betrachtet.

20

Tabelle 1: Charakteristische Stoffdaten der Edukte

Eigenschaft	Einheit	Holzkohle	Melasse
Herkunft		Buchenholz	Zuckerrüben
Wassergehalt nach DIN 51718	Gew.-%	5,9	19,6
Aschegehalt (i.wf.) nach DIN 51719	Gew.-%	1,8	8,6
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (i.wf.) nach DIN 51720	Gew.-%	14,7	
Zuckergehalt nach Fehling	Gew.-%		63,7

25 Beispiel 1

Die Holzkohle wird mittels einer Kugelmühle auf eine Korngröße von 95 Gew.-% < 40 µm zerkleinert. Aus den Edukten (Spezifikationen gemäß Tabelle 1) wird mit einem Z-Knetter eine Mischung aus 63 Gew.-% Kohlemehl und 37 Gew.-% Melasse hergestellt. Die

30 Formgebung erfolgt in einer Kollergangpresse, die das Mischgut zu Formlingen mit 4 mm

Durchmesser und einer Länge zwischen 4 mm und 10 mm verpresst. Anschließend werden die Formlinge in ruhender Schüttung in einem Umluft-Trockenschrank bei 120 °C für 3 Stunden getrocknet. Die Restfeuchte beträgt 0,92 Gew.-%.

- 5 In einem Drehrohrofen werden die trockenen Formlinge unter Inertgasatmosphäre bei 500 °C über eine Zeitdauer von 2 Stunden carbonisiert. Anschließend wird das Carbonisat in einem Drehrohrofen bei 850 °C über eine Zeitdauer von 5,5 Stunden unter Inertgasatmosphäre mit Wasserdampf aktiviert. Die auf diese Weise hergestellte Formaktivkohle weist die in Tabelle 2 aufgeführten Produkteigenschaften auf.

10

Tabelle 2: Charakteristische Qualitätsmerkmale der Aktivkohle

Eigenschaft	Einheit	Spezifikation
Aschegehalt (i.wf.) nach DIN 51719	Gew.-%	4,2
Ball-Pan-Härte nach ASTM D 3802-79	Gew.-%	99,2
Jodzahl nach AWWA B 600-78	mg/g	1240
Methylenblauzahl nach DBA 6	ml	29

15 Beispiel 2

Die Holzkohle wird mittels einer Kugelmühle auf eine Korngröße von 95 Gew.-% < 27 µm zerkleinert. Aus den Edukten (Spezifikationen gemäß Tabelle 1) wird mit einem Z-Knetter eine Mischung aus 66,5 Gew.-% Kohlemehl und 33,5 Gew.-% Melasse hergestellt. Die

20 Formgebung erfolgt in einer Kollergangpresse, die das Mischgut zu Formlingen mit 2 mm Durchmesser und einer Länge zwischen 2 mm und 10 mm verpresst. Anschließend werden die Formlinge in ruhender Schüttung in einem Umluft-Trockenschrank bei 120 °C für 3 Stunden getrocknet. Die Restfeuchte beträgt 0,90 Gew.-%.

- 25 In einem Drehrohrofen werden die trockenen Formlinge unter Inertgasatmosphäre bei 500 °C über eine Zeitdauer von 2 Stunden carbonisiert. Anschließend wird das Carbonisat in einem Drehrohrofen bei 900 °C über eine Zeitdauer von 5 Stunden unter Inertgasatmosphäre mit Wasserdampf aktiviert. Die auf diese Weise hergestellte Formaktivkohle weist die in Tabelle 3 aufgeführten Produkteigenschaften auf.

30

Tabelle 3: Charakteristische Qualitätsmerkmale der Aktivkohle

Eigenschaft	Einheit	Spezifikation
Aschegehalt (i.wf.) nach DIN 51719	Gew.-%	6,8
Ball-Pan-Härte nach ASTM D 3802-79	Gew.-%	98,8
Jodzahl nach AWWA B 600-78	mg/g	1201
Methylenblauzahl nach DBA 6	ml	25

5

Beispiel 3

In diesem Ausführungsbeispiel wird die Trocknung der Formlinge näher betrachtet. Für diese Versuche wird ein Gemisch aus 63 Gew.-% Kohlemehl und 37 Gew.-% Melasse eingesetzt (Spezifikationen gemäß Tabelle 1). Dieses Gemisch weist einen Wassergehalt von ca. 11 Gew.-% auf.

(i) Fünf Teilschüttungen ungetrockneter Formkörper werden in flachen Wannen ausgebreitet (Schütthöhe ca. 20 mm) und bei 80 °C in einem Umlufttrockner zwischen 0,5 h und 4 h in ruhender Schüttung getrocknet. Der Trocknungsverlust der Teilschüttungen wird jeweils dokumentiert. Er nähert sich zeitlich asymptotisch einem Wert von durchschnittlich 12 Gew.-%, wobei bereits nach 2 h durchschnittlich 7,2 Gew.-% Trocknungsverlust gemessen werden.

(ii) Im Vergleich zu diesen Daten erfährt eine Teilschüttung ungetrockneter Pellets, die in einem CO₂-inertisierten Ofen 0,75 h bei 300 °C ruhend behandelt wird, einen Trocknungsverlust von 27,9 Gew.-%, wobei neben der Wasserfeuchte auch ca. 15 Gew.-% flüchtige organische Verbindungen ausgetrieben werden. Derart behandelte Schüttungen sind jedoch durch das Auftreten eines Feinanteils gekennzeichnet, der aus scheibenförmig abgeplatzten Pelletstücken besteht. Unter dem Lichtmikroskop ist an einer zufälligen Auswahl von Einzelpellets eine signifikant höhere Anzahl tiefer Querrisse innerhalb dieser Formkörper zu erkennen.

(iii) Eine Teilschüttung ungetrockneter Formkörper wird zunächst in einem Umlufttrockner 4 h bei 80 °C in ruhender Schüttung und anschließend 0,75 h bei 300° C in einem CO₂-inertisierten Ofen in ruhender Schüttung getrocknet. Der Trocknungsverlust beträgt 28,7 Gew.-%.

Nach der Trocknung der Teilschüttungen gemäß den oben genannten alternativen Methoden werden anschließend die Ball-Pan-Härte der getrockneten Formlinge nach ASTM D 3802-79 bestimmt, die in Tabelle 4 dokumentiert sind.

5

Tabelle 4: Behandlungsart und resultierende Ball-Pan-Härte der getrockneten Formlinge.

Behandlung		Ball-Pan-Härte nach ASTM D 3802-79
(i)	Ruhende Lagerung bei 80 °C für 4 h	99,0 Gew.-%
(ii)	Ruhende Lagerung bei 300 °C für 0,75 h	99,2 Gew.-%
(iii)	Ruhende Lagerung bei 80 °C für 4 h mit anschließender Lagerung bei 300 °C für 0,75 h	99,8 Gew.-%

Die getrockneten Formlinge besitzen gute bis sehr gute Härten (vgl. Tabelle 4). Obgleich die bei 300 °C getrocknete Probe (ii) eine geringfügig bessere Härte besitzt als die bei 80 °C getrocknete Probe (i), ist die Behandlung nach Methode (ii) nicht vorteilhaft. Dies liegt in dem durch Abplatzungen entstandenen Feinanteil begründet. Darüber hinaus weisen die nach Methode (ii) getrockneten Formlinge - wie oben erwähnt - Risse und Klüfte auf, die den Kornverband schwächen, insbesondere im Hinblick auf die weitere thermische Behandlung in der Carbonisierung und Aktivierung. Demgegenüber erreichen die nach Methode (iii) getrockneten Formkörper eine sehr gute Härte, ohne dass Abplatzungen, Risse oder Klüfte erkennbar sind. Diese Methode (iii) stellt die Abfolge des erfindungsgemäßen Verfahrens bezüglich der Trocknung und der anschließenden weiteren Aufheizung im Carbonisator hinreichend gut nach.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle mit den folgenden Schritten:
 - Vermahlung eines oder mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien,
 - homogene Vermischung des vermahlenden kohlenstoffhaltigen Materials mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist,
 - Formgebung der Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel zu Formkörpern,
 - Trocknung der Formkörper vor der Carbonisierung zur Festigung des Kornverbandes bis auf ≤ 3 Gew.-% Gesamtwassergehalt,
 - Carbonisierung der Formkörper und
 - Aktivierung der Formkörper mittels eines Aktivierungsgases.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung in ruhender Schüttung und/oder in einem Bandtrockner durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass bei der Trocknung der Formkörper ein erhitzter und gegebenenfalls sauerstoffreduzierter oder -freier Gasstrom über die Formkörper geführt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper bis auf ≤ 1 Gew.-% Gesamtwassergehalt getrocknet werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung der Formkörper bei Temperaturen von 40 bis 170 °C, insbesondere bei 60 bis 150 °C, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung der Formkörper unterhalb ihrer Selbstentzündungstemperatur durchgeführt wird.

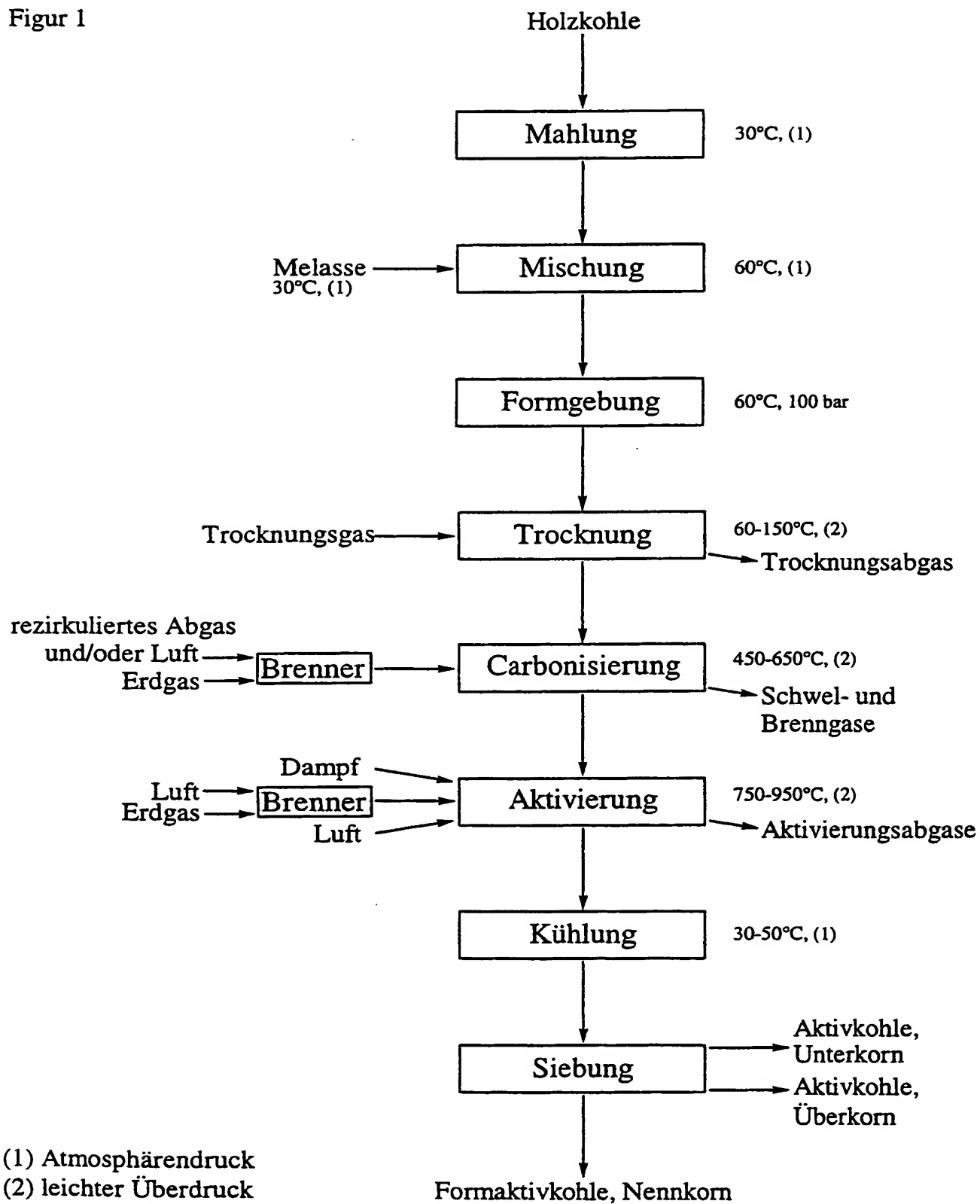
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper innerhalb von 0,2 bis 12 Stunden, insbesondere innerhalb von 0,5 bis 6 Stunden, getrocknet werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Material Holzkohle, Holzkohle aus Altholz, Torfkohle, Steinobstkerne, Nussschalen, Steinkohlenkoks und/oder Braunkohlenkoks, verwendet wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass ein kohlenstoffhaltiges Material verwendet wird, welches durch natürliche und/oder künstliche thermische Behandlung eines oder mehrerer kohlenstoffhaltiger Pflanzenprodukte carbonisiert ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Material Holzkohle und/oder Holzkohle aus Altholz, insbesondere Buchenholzkohle, verwendet wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass dem kohlenstoffhaltigen Material und/oder dem Bindemittel ein oder mehrere Zuschlagstoffe zugesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass als Zuschlagstoff KOH-Lösung, K_2CO_3 , Tenside, Stearate und/oder Carboxymethylcellulose zugesetzt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass 100 Gew.-% des kohlenstoffhaltigen Materials auf eine Korngröße $< 60 \mu m$ vermahlen werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 95 Gew.-% des kohlenstoffhaltigen Materials auf eine Korngröße zwischen 10 und $45 \mu m$ vermahlen werden.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass als wasserhaltiges Bindemittel ein Bindemittel mit 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere mit 15 bis 25 Gew.-%, Wasser verwendet wird.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass als wasserhaltiges Bindemittel Melasse
verwendet wird.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass als gegebenenfalls vorhandenes nicht-
wasserhaltiges Bindemittel Steinkohlenteer, Holzkohlenteer, Bitumen und/oder ein
anorganisches Gel verwendet wird.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die Mischung aus
kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel 10 bis 60 Gew.-% Bindemittel,
insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, eingesetzt werden.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte Mischung und
Formgebung in einer oder in zwei getrennten Apparaturen durchgeführt werden.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten Formkörper bei
Temperaturen von 400 bis 750 °C, insbesondere bei 500 bis 650 °C, carbonisiert
werden.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten Formkörper in einem
Dreizonen-Drehrohr carbonisiert werden.
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten und carbonisierten
Formkörper bei Temperaturen von 700 bis 1000 °C, insbesondere bei 800 bis 950 °C,
aktiviert werden.
23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten und carbonisierten
Formkörper mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid aktiviert werden.
24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, dass zunächst die kohlenstoffhaltigen
Materialien vor, während oder nach der Vermahlung homogen vermischt werden und

dass anschließend diese Feststoffmischung mit dem wasserhaltigen Bindemittel oder der Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt wird.

25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst die Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen miteinander vermischt werden und dass anschließend diese Bindemittelmischung mit dem kohlenstoffhaltigen Material oder der Mischung mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien homogen vermischt wird.
26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein bereits vermahlenes kohlenstoffhaltiges Material verwendet wird.
27. Formaktivkohle erhältlich nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/DE 00/01881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/08 C01B31/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2 546 903 A (JACQUE C. MORRELL) 27 March 1951 (1951-03-27) the whole document	1,8-10, 19-23, 26,27 2-7,14, 15
X A	US 4 002 587 A (WATANABE YASUO ET AL) 11 January 1977 (1977-01-11) the whole document	1,5,6,8, 9,16,17, 19,20, 22,23, 26,27 15,18, 24,25

	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2001

Date of mailing of the international search report

01/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

Intern al Application No
PCT/DE 00/01881

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/DE 00/01881

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198336 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1983-757608 XP002167801 & SU 971 789 A (HYDROLYSIS IND RES), 7 November 1982 (1982-11-07) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,27
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198906 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1989-045629 XP002167802 & SU 1 414 777 A (ALIPHANOV N N), 7 August 1988 (1988-08-07) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01881

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2546903 A	27-03-1951	NONE	
US 4002587 A	11-01-1977	JP 51090995 A	10-08-1976
EP 0725036 A	07-08-1996	JP 8208211 A	13-08-1996
		JP 9020509 A	21-01-1997
		JP 9067113 A	11-03-1997
		CN 1137021 A	04-12-1996
		DE 69603515 D	09-09-1999
		DE 69603515 T	25-11-1999
		US 5965479 A	12-10-1999
DE 4234785 A	22-04-1993	NONE	
DE 4234786 A	22-04-1993	NONE	
DE 4416576 C	09-11-1995	DE 19538373 A	17-04-1997
JP 5262511 A	12-10-1993	JP 2548658 B	30-10-1996
RU 2086504 C	10-08-1997	NONE	
RU 2038295 C	27-06-1995	NONE	
SU 971789 A	07-11-1982	NONE	
SU 1414777 A	07-08-1988	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/DE 00/01881

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B31/08 C01B31/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 546 903 A (JACQUE C. MORRELL) 27. März 1951 (1951-03-27)	1,8-10, 19-23, 26,27
A	das ganze Dokument	2-7,14, 15
X	US 4 002 587 A (WATANABE YASUO ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11)	1,5,6,8, 9,16,17, 19,20, 22,23, 26,27
A	das ganze Dokument	15,18, 24,25

	--- --	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Sales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01881

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 725 036 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 7. August 1996 (1996-08-07)	1,8,9, 11,16, 17,20, 23,26,27
A	das ganze Dokument	
A	DE 42 34 785 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	14,15, 18,24,25
A	DE 42 34 786 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT ;MID WEST AKTIVKOHLE GMBH (DE)) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,27
A	DE 44 16 576 C (BRAEUTIGAM JOERG) 9. November 1995 (1995-11-09) das ganze Dokument	1,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199345 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1993-357020 XP002167798 & JP 05 262511 A (EBARA INFILCO KK), 12. Oktober 1993 (1993-10-12) Zusammenfassung	1,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199814 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1998-157865 XP002167799 & RU 2 086 504 C (ZARYA STOCK CO), 10. August 1997 (1997-08-10) Zusammenfassung	1,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199612 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1996-114724 XP002167800 & RU 2 038 295 C (ELEKTROSTALSK NEORGANIKA RES PRODN ASSOC), 27. Juni 1995 (1995-06-27) Zusammenfassung	1,27
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. .iales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01881

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198336 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1983-757608 XP002167801 & SU 971 789 A (HYDROLYSIS IND RES), 7. November 1982 (1982-11-07) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1,27
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198906 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1989-045629 XP002167802 & SU 1 414 777 A (ALIPHANOV N N), 7. August 1988 (1988-08-07) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1,27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 00/01881

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2546903	A	27-03-1951	KEINE		
US 4002587	A	11-01-1977	JP 51090995	A	10-08-1976
EP 0725036	A	07-08-1996	JP 8208211	A	13-08-1996
			JP 9020509	A	21-01-1997
			JP 9067113	A	11-03-1997
			CN 1137021	A	04-12-1996
			DE 69603515	D	09-09-1999
			DE 69603515	T	25-11-1999
			US 5965479	A	12-10-1999
DE 4234785	A	22-04-1993	KEINE		
DE 4234786	A	22-04-1993	KEINE		
DE 4416576	C	09-11-1995	DE 19538373	A	17-04-1997
JP 5262511	A	12-10-1993	JP 2548658	B	30-10-1996
RU 2086504	C	10-08-1997	KEINE		
RU 2038295	C	27-06-1995	KEINE		
SU 971789	A	07-11-1982	KEINE		
SU 1414777	A	07-08-1988	KEINE		

Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochwertiger Formaktivkohle sowie die durch dieses Verfahren erhältliche hochwertige Formaktivkohle.

5

Unter Aktivkohle versteht man Kohlenstoff-Strukturen aus kleinsten Graphit-Kristalliten und amorphem Kohlenstoff mit einer porösen Struktur und inneren Oberflächen zwischen 500 und 1500 m²/g. Neben Kohlenstoff enthält das hochaktive Gerüst auch geringe Mengen an chemisch gebundenem Sauerstoff und Wasserstoff. Ferner kann Aktivkohle bis zu ca. 25 Gew.-% mineralische Anteile enthalten. Aktivkohlen werden beispielsweise für die Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen im großen Umfang eingesetzt. Die Aktivkohle fungiert dabei aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche als Adsorbens zur Entfernung der unerwünschten oder schädlichen Inhaltsstoffe. Mittels Aktivkohle können z.B. entfernt werden: Farb-, Geschmacks- und Geruchsstoffe aus Gasen, Chlor und Ozon aus Wasser, radioaktive Gase in der Kerntechnik. Auch zur Rückgewinnung wertvoller Lösungsmittel oder zur Adsorption der Tankverluste bei der Betankung kann Aktivkohle als Adsorbens eingesetzt werden.

10

15

20

25

Zur Herstellung von Aktivkohle werden Kohle oder kohlenstoffhaltige Materialien entweder mit Dehydratisierungsmitteln erhitzt und anschließend durch Auswaschen gereinigt (chemische Aktivierung) oder durch trockene Destillation verkohlt und anschließend oxidativ mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid aktiviert (Gasaktivierung). Als kohlenstoffhaltige Materialien können pflanzliche (z.B. Holz, Torf, Nussschalen, Fruchtkerne, Lignite, Holzkohle), tierische (z.B. Blut, Knochen) und/oder mineralische (z.B. Braun- oder Steinkohle, petrochemische Kohlenwasserstoffe) Rohstoffe eingesetzt werden.

30

Für Anwendungen in der Flüssigkeits- und Gasreinigung müssen Aktivkohlen in pulvriger, körniger oder granulierter Form vorliegen. Entsprechende Formaktivkohle wird durch Aktivieren eines gekörnten Rohstoffs hergestellt oder man teigt vor der Aktivierung den kohlenstoffhaltigen pulverisierten Rohstoff mit einem Bindemittel an, brikettiert anschließend und zerkleinert die Briketts gegebenenfalls auf die gewünschte Korngröße.

35

Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle bekannt. Insbesondere sind sie auch Gegenstand einer Reihe von Patenten bzw. Patentanmeldungen.

Beispielsweise beschreibt die DE 38 34 743 A1 ein Verfahren zur Herstellung von grobporiger Formkohle auf der Basis von Holzkohlenstaub, Holzkohlenteer als Bindemittel und Natronlauge zur Imprägnierung durch Mischen, Kneten, Formgebung, Schwelung und Aktivierung mit Wasserdampf oder Kohlendioxid. Holzkohlenstaub und damit auch die aus diesem hergestellte Aktivkohle enthält je nach Herkunft und Rohstoff einen beträchtlichen Anteil an Asche. Diese Asche trägt jedoch nicht zur Bildung der aktiven Oberfläche der Aktivkohle bei. Die resultierenden Aktivkohlen weisen daher ein nur mäßiges Adsorptionsvermögen auf. Darüber hinaus muss die Aktivkohle zusätzlich gewaschen und getrocknet werden.

In der DE 41 32 971 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmolekularsieben aus feinstgemahlener Steinkohle unter Zugabe von Steinkohlenteerpech als Bindemittel beschrieben, bei dem die Steinkohle vor der Bindemittelzugabe mit Luft oxidiert und nach der Schwelung mit Wasserdampf aktiviert und anschließend mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen behandelt wird. Derartig aufwendig hergestellte Aktivkohle besitzt im Bereich der Mikroporen eine sehr enge Porenradienverteilung, die speziell für die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff geeignet ist. Für die Mehrzahl der Aktivkohleanwendungen ist der verfahrenstechnische Mehraufwand, bestehend aus einer oxidativen Vorbehandlung der Steinkohle und der zweiten Aktivierungsstufe mittels kohlenstoffabspaltender Kohlenwasserstoffe, nicht erforderlich bzw. hinderlich. Daneben ist vor den Hintergrund zunehmender Bedeutung umweltpolitischer Fragestellungen auch der Einsatz von Teer bzw. Pech als Bindemittel mit Nachteilen verbunden. Sowohl Teer wie auch Pech besitzen human- und ökotoxische Wirkung und sind schwer zu handhaben, da sämtliche Lagereinrichtungen und Transportwege beheizt werden müssen.

Die EP 423 967 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle unter Verwendung eines chemischen Aktivierungsprozesses. Ausgangsmaterial sind kohlenstoffhaltige Pflanzenprodukte, wie z.B. Nussschalen, Obst- oder Olivenkerne, mit einer Konzentration von mehr als 30 Gew.-% an natürlichem Bindemittel, insbesondere Lignin. Dieses Ausgangsmaterial wird zerkleinert, mit Phosphorsäure zur Imprägnierung gemischt, pelletiert und verkohlt. Aktivkohlen aus derartigen Pflanzenprodukten weisen für diverse Anwendungen eine zu geringe Härte auf. Des Weiteren ist bedingt durch die chemische Aktivierung ein im Vergleich zur Gasaktivierung zusätzlicher Verfahrensschritt, eine Waschung zur Säureentfernung, notwendig. Hierbei müssen zusätzliche gesetzliche Auflagen für den Umgang mit den für die Waschung notwendigen chemischen Substanzen

und den Altchemikalien berücksichtigt werden und es fallen zusätzliche Investitionskosten an.

- In der US 5,306,675 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formlingen für die Herstellung von Formaktivkohle beschrieben. Edukt ist eine Mischung von Kohle und/oder Graphit, 3-10% Methylcellulose und/oder seiner Derivate als Bindemittel, 0,5-5% Polyvinylalkohol als Co-Bindemittel und 100-200% Wasser, bezogen auf den Kohlenstoff. Die Aktivkohlekörper werden nach ihrer Formgebung zuerst mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt und anschließend in einem gewöhnlichen Ofen gelagert, bis ihr Wassergehalt 15% des ursprünglichen Wertes beträgt. Bei der Weiterverarbeitung zu Formaktivkohle, also der Carbonisierung und Aktivierung, kommt es zu Abplatzungen und Rissen in den Aktivkohleformlingen. Ferner sind die mit diesem Verfahren hergestellten Formlinge für viele Anwendungen nicht hinreichend fest und besitzen eine eher niedrige Härte.
- Die DE 42 34 785 C2 und die DE 42 34 786 C2 beschreiben Verfahren zur Herstellung von geformter Aktivkohle durch Vermahlen der Edukte, Mischen mit einem Bindemittel, Verpressen oder Extrudieren der Mischung zu Formlingen und anschließender Carbonisierung und Aktivierung der Formlinge in einem speziellen Drehrohrföfen. Die DE 42 34 786 C2 verwendet als Edukt aus Altholz gewonnene Holzkohle, die DE 42 34 785 C2 eine Mischung aus Holzkohle und getrocknetem Klärschlammgranulat. Aufgrund der minderwertigen Edukte Altholz und Klärschlamm kommt es bei den hergestellten Aktivkohlen zu negativen Auswirkungen auf die Produkteigenschaften. So ist z.B. der Aschegehalt einer nach der DE 42 34 785 C2 hergestellten Aktivkohle mit 10 bis über 30 Gew.-% (bezogen auf die trockene Aktivkohle) sehr hoch. Dementsprechend liegen die Werte für die spezifische Oberfläche der Aktivkohle deutlich unter denen sehr guter Produkte (beispielsweise kann bei Verwendung von Klärschlamm und Holzkohle im Verhältnis 1:1 nur eine Jodzahl von 950 m²/g gemessen werden). Die mit diesen beiden Verfahren hergestellten Aktivkohlen weisen darüber hinaus in der Regel unerwünschte Risse im Material auf, wodurch es zu einer Schwächung oder sogar zu einem Aufplatzen des Kornverbundes kommen kann. Des Weiteren ist beim Einsatz von Klärschlamm und insbesondere von belastetem Altholz bei der Verkohlung eine umfangreichere Gasreinigung zu installieren, die zusätzliche Investitionskosten verursacht. Außerdem ist bei der Verwendung von Kohle aus Altholz mit Störstoffen zu rechnen, z.B. Inerten, Eisen bzw. Nichteisen-Metallen (FE/NE-Metallen), etc., die mit entsprechendem verfahrenstechnischen Aufwand entfernt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, hochwertige Formaktivkohle sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser hochwertigen Formaktivkohle bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Insbesondere soll die Formaktivkohle kostengünstig und einfach herzustellen sein und große aktive Oberflächen und gute Härten aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren soll darüber hinaus bei bereits bestehenden Anlagen zur Herstellung von Formaktivkohle ohne große Modifikationen eingesetzt werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß Hauptanspruch und die Formaktivkohle gemäß dem nebengeordneten Anspruch 24. Spezielle Verfahrensmerkmale sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle wird ein kohlenstoffhaltiges Material oder eine Mischung mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien nach der Vermahlung mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt. Dann wird die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel zu Formkörpern geformt. Diese werden erfindungsgemäß auf einen Gesamtwassergehalt von maximal 3 Gew.-% bezogen auf das Formkörpergewicht getrocknet. Die derart geformten und getrockneten Formkörper werden nachfolgend einer Carbonisierung und abschließend einer Gasaktivierung unterzogen. In der vorliegenden Anmeldung sind hierbei unter wasserhaltigen Bindemitteln allgemein solche Bindemittel zu verstehen, die einen Wassergehalt zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-%, aufweisen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte wasserhaltige Bindemittel Zuckerrübenmelasse, Zuckerrohrmelasse oder wässrige Lösungen von Natriumcarboxymethylcellulose, Stärke, Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol.

Als kohlenstoffhaltiges Material können erfindungsgemäß alle kohlenstoffhaltigen organischen Materialien eingesetzt werden. Vorzugsweise ist dieses Material bindemittelfrei. Weiterhin wird bevorzugt ein kohlenstoffhaltiges Material verwendet, das durch natürliche und/oder künstliche thermische Behandlung eines kohlenstoffhaltigen Pflanzenproduktes entstanden ist. In diesem Sinn besonders bevorzugt sind Holzkohle und/oder Holzkohle aus Altholz. Weitere vorzugsweise verwendete kohlenstoffhaltige Materialien sind Torfkohle, Steinobstkerne, Nussschalen, Steinkohlenkoks und Braunkohlenkoks. Besonders bevorzugt verwendet werden allerdings Holzkohlen, insbesondere Buchenholzkohlen, da die erfindungsgemäß aus Holzkohle hergestellte Formaktivkohle besonders gute Produkteigenschaften aufweist, wie beispielsweise ein hohes Adsorptionsvermögen und eine sehr gute

Härte der Formaktivkohlekörper. Dies wird erfindungsgemäß durch die natürliche Kapillarstruktur der Holzkohle begünstigt, durch die die Makroporen der Formaktivkohlekörper bereits vorgebildet sind.

- 5 Optional können dem kohlenstoffhaltigen Material ein oder mehrere Zuschlagstoffe zugesetzt werden. Geeignete Zuschlagstoffe verbessern die Verarbeitbarkeit des Gemisches aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel bei der Formgebung und/oder wirken katalytisch bei der Gasaktivierung. Erfindungsgemäß können alle im Stand der Technik für die Herstellung von Aktivkohle bekannten Zuschlagstoffe verwendet werden. Vorzugsweise werden als Zuschlagstoffe KOH-Lösung, K_2CO_3 , Tenside, Stearate und/oder Carboxymethylcellulose (CMC) mit Gewichtsanteilen von jeweils bis zu 20 Gew.-% bezogen auf das Gemisch aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel eingesetzt.

- 15 Erfindungsgemäß wird das kohlenstoffhaltige Material sowie gegebenenfalls die Zuschlagstoffe fein vermahlen. Vorzugsweise weist das Mahlprodukt dabei zu 100 % eine Korngröße von kleiner 60 μm auf. Besonders bevorzugt ist ein Kornspektrum von 100 Gew.-% kleiner 60 μm und mindestens 95 Gew.-% zwischen 10 und 45 μm . In einer bevorzugten Variante wird mindestens ein kohlenstoffhaltiges Material bereits vermahlen eingesetzt.

- 20 Das Produkt der Vermahlung wird mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt. In bevorzugten Ausführungsformen werden zuerst entweder Bindemittel oder kohlenstoffhaltigen Materialien homogen vermischt und anschließend mit den kohlenstoffhaltigen Materialien oder den Bindemitteln homogen vermischt. Die homogene Vermischung kann beispielsweise in einem Sigma- oder einem Z-Knetter erfolgen.

- Als Bindemittel geeignet sind alle Bindemittel, die kohlenstoffhaltige Materialien in einer homogenen Mischung benetzen und nach der Trocknung und Carbonisierung eine harte Matrix bilden können. Erfindungsgemäß wird hierfür mindestens ein wasserhaltiges Bindemittel verwendet. Als wasserhaltiges Bindemittel besonders bevorzugt sind Melasse, insbesondere Zuckerrüben- und/oder Zuckerrohrmelasse, oder wässrige Lösungen von Natriumcarboxymethylcellulose, Stärke, Polyvinylacetat oder -alkohol. Im Gegensatz zu herkömmlichen Bindemitteln besitzt Melasse neben guter Verfügbarkeit, leichter Handhabbarkeit und niedrigem Preis keine human- oder ökotoxischen Bestandteile.

35

Sofern man eine Mischung von wasserhaltigen und nicht-wasserhaltigen Bindemitteln einsetzt, können als nicht-wasserhaltige Bindemittel alle aus dem Stand der Technik

bekannten Bindemittel verwendet werden. Der Vorzug wird hierbei Steinkohlenteer, Holzkohlenteer, Bitumen und/oder anorganischen Gelen (wie z.B. Kieselgel, Eisen- oder Aluminiumhydroxid) gegeben.

- 5 Der Anteil des Bindemittels oder der Bindemittelmischung an der Zusammensetzung kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugt werden 10 bis 60 Gew.-% Bindemittel bezogen auf die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 25 bis 40 Gew.-% Bindemittel.
- 10 Nach der homogenen Vermischung von kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel wird diese Mischung mittels üblicher Formgebungsverfahren zu Formkörpern geeigneter Größe geformt. Beispielsweise können die Rohformlinge mit Hilfe einer Kollergangpresse, einer Strangpresse oder eines Extruders geformt werden. Die Verfahrensschritte Vermischung und Formgebung werden dabei vorzugsweise in getrennten Apparaturen durchgeführt. In
- 15 einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Vermischung des kohlenstoffhaltigen Materials mit dem Bindemittel in der gleichen Apparatur wie die anschließende Formgebung durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt dies in einem Extruder.
- 20 Die Trocknung der Formkörper auf ≤ 3 Gew.-% Restfeuchte bzw. Gesamtwassergehalt erfolgt vorteilhafterweise in einer eigens dafür vorgesehenen Apparatur, bei der Verweilzeit und Aufheizungsrate bzw. -temperatur flexibel eingestellt werden können. Durch die Trocknung in einer geeigneten Apparatur anstelle des für die Carbonisierung üblichen Drehrohres können die Formkörper langsam und schonend, gegebenenfalls in ruhender
- 25 Schüttung, aufgeheizt werden, so dass der Kornverband der Formkörper keinen Schaden nimmt und die Formkörper nicht zerkleinert oder deformiert werden. Das nach der Trocknung erhaltene Zwischenprodukt weist so bezüglich Härte und Kornverband optimierte Eigenschaften auf und kann daher problemlos carbonisiert und aktiviert werden, ohne dass hierbei der Kornverband gesprengt wird. Bei direkter Carbonisierung der ungetrockneten
- 30 Formkörper erleidet der Kornverband durch zu hohe Wasserdampfpartialdrücke im Innern der Formkörper bei den hohen Carbonisierungstemperaturen eine Schwächung, was zu Härteverlust und Abplatzungen führt. Auch können die feuchten Trocknungsabgase separat abgeführt werden und gelangen somit nicht in den Gasstrom der Carbonisierung oder Aktivierung, wo sie eine unkontrollierte Aktivierungsreaktion unterhalten würden.

Für die Trocknung wird bevorzugt ein Bandtrockner verwendet und die Formkörper werden vorteilhafterweise in ruhender Schüttung getrocknet. Besonders bevorzugt werden die Formkörper bis auf ≤ 1 Gew.-% Restfeuchte getrocknet.

5 Vorzugsweise werden die Formkörper des Weiteren in einem erhitzten und gegebenenfalls sauerstoffreduzierten oder -freien Gasstrom getrocknet. Die Führung des Gasstromes erfolgt dabei in geeigneter Weise, vorzugsweise in Gegenstrom oder Kreuzstrom zu den Formkörpern in der Trocknungsapparatur.

10 Vorteilhafterweise erfolgt die Trocknung der Formkörper innerhalb von 0,2 bis 12 Stunden. Dabei werden bevorzugt Temperaturen von 40 bis 170 °C verwendet. Besonders bevorzugt werden die Formkörper innerhalb von 0,5 bis 6 Stunden und bei 60 bis 150 °C getrocknet. Besonders bevorzugt erfolgt die Trocknung unterhalb der Selbstentzündungstemperatur der Formkörper.

15

Bei der schonenden Trocknung entweichen niederflüchtige Verbindungen sowie Wasser, wodurch die Formkörper mechanisch gefestigt werden. Daneben finden, insbesondere bei Verwendung von Melasse als Bindemittel, erste Kondensationsreaktionen zwischen den Zuckermolekülen des Bindemittels statt. Hierdurch bedingt kommt es neben der mechani-

20 schen Festigung der Formkörper durch die Trocknung auch zu einer chemischen Verfestigung.

Im Anschluss an die Trocknung der Formkörper werden diese nach einer der im Stand der Technik für die Herstellung von Aktivkohle bekannten Methoden carbonisiert. Als

25 Zieltemperaturen werden dabei vorteilhafterweise Temperaturen von 400 bis 750 °C verwendet. Neben dem Verlust der flüchtigen organischen Bestandteile wird bei diesen Temperaturen der Kohlenstoff aus dem Bindemittel verkohlt und es wird ein gemeinsames Kohlenstoffgitter aus dem Kohlenstoff des Bindemittels und dem des kohlenstoffhaltigen Materials aufgebaut. Besonders bevorzugt erfolgt die Carbonisierung bei 500 bis 650 °C.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Formkörper in einem Dreizonen-Drehrohr carbonisiert. Dieses Drehrohr zeichnet sich durch seine spezielle Temperaturführung aus: in der ersten Zone des Drehrohres wird das Behandlungsgut bevorzugt mit 5 °C/min auf 250 °C und in der zweiten Zone bevorzugt mit

35 10 °C/min auf die Zieltemperatur aufgeheizt; in der dritten Zone verharren die Formlinge bei der gewünschten Zieltemperatur, wobei der Stoff- und Wärmetransport im Drehrohr durch Hubschaufeln unterstützt wird. Diese spezielle Temperaturführung des Dreizonen-

Drehrohres gewährleistet ein schonendes Austreiben der flüchtigen Bestandteile aus Bindemittel und Kohlstoffträger. Dies ist insbesondere für die gezielte Ausbildung der Makroporenstruktur von Bedeutung.

- 5 Nach der Carbonisierung wird die Gasaktivierung der Formkörper durchgeführt. Das Carbonisat wird hierbei nach einer aus dem Stand der Technik bekannten Methode mit Hilfe eines Gases aktiviert. Bevorzugt erfolgt die Aktivierung bei 700 bis 1000 °C. Besonders bevorzugt werden Temperaturen von 800 bis 950 °C verwendet. Zur Aktivierung der Formkörper können alle hierfür bekannten Gase verwendet werden. Insbesondere
10 geeignet sind Wasserdampf und Kohlendioxid.

- Überraschenderweise wurde festgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei abschließender Gasaktivierung insbesondere durch den Verfahrensschritt der langsamen und schonenden Trocknung sehr gute Produkt härten für die hergestellten Aktivkohlen
15 erreicht werden. Neben einer langsamen Aufheizrate, bei der die Feuchtigkeit der Formkörper über einen langen Zeitraum verteilt freigesetzt wird, ist hierbei auch eine ruhende Schüttung der weichen Formkörper von Vorteil. Dadurch kommt es bei der anschließenden Carbonisierung und Aktivierung der Formkörper nicht zu unerwünschten Rissen und damit zu einer Schwächung bzw. sogar zu einem Auf- oder Abplatzen des Kornverbundes.
20 Darüber hinaus gelangt die bei der Trocknung entstehende Wasserfeuchte aufgrund des separaten Verfahrensschrittes nicht in den Gasstrom des Carbonisators und gegebenenfalls des Aktivators, wo sie unerwünscht ist und zu unkontrollierten Gasaktivierungsreaktionen führen kann.

- 25 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aktivkohleformkörper zeigen sehr gute Produktqualitäten. Beispielsweise ist erfindungsgemäß hergestellte Formaktivkohle durch ihre hohe Abriebfestigkeit auch zur Reaktivierung geeignet, so dass sie mehrfach wiederverwendet werden kann. Darüber hinaus nutzt das Verfahren bei der Verwendung von Holzkohlen die für die Adsorptionseigenschaften vorteilhafte Holzstruktur optimal aus: Die von Holzzellen stammenden Strukturen, die bei den thermischen
30 Prozessen erhalten bleiben, werden für die Adsorption als Zugangsporen benutzt. Bezüglich des Aschegehaltes und der spezifischen Oberfläche erreicht die erfindungsgemäß hergestellte Aktivkohle überdurchschnittliche Werte. Ferner ist insbesondere die signifikante Steigerung der Härte von Carbonisat und Aktivat verglichen mit derjenigen
35 nach dem Stand der Technik hervorzuheben.

- Die Adsorptions- und Desorptionscharakteristik von Aktivkohle wird im Wesentlichen durch ihre Porenstruktur, d.h. Porendurchmesser, -volumen und -verteilung, bestimmt. Die große innere Oberfläche von Aktivkohle kann in erster Linie auf Mikroporen mit einem Radius von bis zu 2 nm zurückgeführt werden. Vorteilhafterweise kann mit dem
- 5 erfindungsgemäßen Verfahren die Porenstruktur der resultierenden Formaktivkohle gezielt beeinflusst werden, in dem beispielsweise die Parameter in den thermischen Prozessen der Trocknung, Carbonisierung und Aktivierung (z.B. Temperatur, Verweilzeit, Dampf-
- 10 dosierung) geeignet eingestellt oder die Rohstoffe geeignet ausgewählt (z.B. verschiedene Holzkohlen, verschiedene wasserhaltige Bindemittel) oder geeignet aufbereitet (z.B. Korngröße des vermahlenden kohlenstoffhaltigen Materials, Wassergehalt des Bindemittels)
- 15 werden. Auch durch die Verwendung von Zuschlagstoffen können die Produkteigenschaften in der gewünschten Weise beeinflusst werden. Beispielsweise führt die Verwendung eines sehr fein gemahlenden kohlenstoffhaltigen Materials in Verbindung mit erhöhtem
- 20 Pressdruck bei der Formgebung zu einem härteren Carbonisat. Wird dieses Carbonisat bei einer niedrigen Aktivierungstemperatur für vergleichsweise lange Zeit aktiviert, so besitzt das Aktivat einen erhöhten Anteil an Mikroporen. Höhere Aktivierungstemperaturen bei
- 25 kürzeren Aktivierungszeiten resultieren hingegen in Aktivaten mit ausgeprägtem Übergangs- und Makroporenbereich.
- Die Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohle können somit durch Veränderung der Rezeptur bzw. der Verfahrensparameter gezielt für bestimmte Anwendungen eingestellt werden. Insbesondere eignet sich die erfindungsgemäß hergestellte
- 30 Aktivkohle für die verschiedenen Verfahren der Lösungsmittelrückgewinnung, für die Gewinnung und Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen, für die adsorptive Gasreinigung, für die Brenngasaufbereitung, für die Anwendung in Kfz-Filtern (Innenraum-
- 35 filter, Tankverlustfilter), für die Trink-, Ab- und Brauchwasserreinigung und für die Reinigung, Desodorierung und Entfärbung von Flüssigkeiten.
- Vorteilhafterweise ist des Weiteren mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals die
- 30 Herstellung einer hochwertigen Formaktivkohle ausschließlich auf der Basis nachwachsender Rohstoffe möglich, indem Edukte wie Holzkohlen als kohlenstoffhaltiges Material und Melasse als wasserhaltiges Bindemittel verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren berücksichtigt somit durch Verwendung ökologisch unbedenklicher nachwachsender Rohstoffe und durch prozessinterne Wärmeschaltung die Vorgaben des produktions-
- 35 integrierten Umweltschutzes.

Ferner ist bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Einsatz vorhandener Anlagen zur Herstellung von Formaktivkohle weitestgehend möglich. Es sind lediglich geringe zusätzliche Investitionskosten für den zusätzlichen Verfahrensschritt der Trocknung der Formkörper in einem eigens dafür vorgesehenen Ofen notwendig.

5

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird der erfindungsgemäße Gegenstand anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

10 Figur 1 zeigt den schematischen Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Formaktivkohle gemäß einer möglichen Ausführungsform, bei der als kohlenstoffhaltiges Material Holzkohle und als wasserhaltiges Bindemittel Melasse eingesetzt wird.

15 Die in den folgenden Ausführungsbeispielen 1 bis 3 verwendeten Edukte besitzen die in Tabelle 1 aufgeführten Spezifikationen. Die Beispiele 1 und 2 beschreiben erfindungsgemäße Herstellungsverfahren von Formaktivkohle. In Beispiel 3 wird nur der Verfahrensschritt der Trocknung der Formkörper und dessen Auswirkung auf die Härte der Formkörper betrachtet.

20

Tabelle 1: Charakteristische Stoffdaten der Edukte

Eigenschaft	Einheit	Holzkohle	Melasse
Herkunft		Buchenholz	Zuckerrüben
Wassergehalt nach DIN 51718	Gew.-%	5,9	19,6
Aschegehalt (i.wf.) nach DIN 51719	Gew.-%	1,8	8,6
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (i.wf.) nach DIN 51720	Gew.-%	14,7	
Zuckergehalt nach Fehling	Gew.-%		63,7

25 Beispiel 1

Die Holzkohle wird mittels einer Kugelmühle auf eine Korngröße von 95 Gew.-% < 40 µm zerkleinert. Aus den Edukten (Spezifikationen gemäß Tabelle 1) wird mit einem Z-Kneter eine Mischung aus 63 Gew.-% Kohlemehl und 37 Gew.-% Melasse hergestellt. Die

30 Formgebung erfolgt in einer Kollergangpresse, die das Mischgut zu Formlingen mit 4 mm

Durchmesser und einer Länge zwischen 4 mm und 10 mm verpresst. Anschließend werden die Formlinge in ruhender Schüttung in einem Umluft-Trockenschrank bei 120 °C für 3 Stunden getrocknet. Die Restfeuchte beträgt 0,92 Gew.-%.

- 5 In einem Drehrohrofen werden die trockenen Formlinge unter Inertgasatmosphäre bei 500 °C über eine Zeitdauer von 2 Stunden carbonisiert. Anschließend wird das Carbonisat in einem Drehrohrofen bei 850 °C über eine Zeitdauer von 5,5 Stunden unter Inertgasatmosphäre mit Wasserdampf aktiviert. Die auf diese Weise hergestellte Formaktivkohle weist die in Tabelle 2 aufgeführten Produkteigenschaften auf.

10

Tabelle 2: Charakteristische Qualitätsmerkmale der Aktivkohle

Eigenschaft	Einheit	Spezifikation
Aschegehalt (i.wf.) nach DIN 51719	Gew.-%	4,2
Ball-Pan-Härte nach ASTM D 3802-79	Gew.-%	99,2
Jodzahl nach AWWA B 600-78	mg/g	1240
Methylenblauzahl nach DBA 6	ml	29

15 Beispiel 2

Die Holzkohle wird mittels einer Kugelmühle auf eine Korngröße von 95 Gew.-% < 27 µm zerkleinert. Aus den Edukten (Spezifikationen gemäß Tabelle 1) wird mit einem Z-Kneter eine Mischung aus 66,5 Gew.-% Kohlemehl und 33,5 Gew.-% Melasse hergestellt. Die

20 Formgebung erfolgt in einer Kollergangpresse, die das Mischgut zu Formlingen mit 2 mm Durchmesser und einer Länge zwischen 2 mm und 10 mm verpresst. Anschließend werden die Formlinge in ruhender Schüttung in einem Umluft-Trockenschrank bei 120 °C für 3 Stunden getrocknet. Die Restfeuchte beträgt 0,90 Gew.-%.

- 25 In einem Drehrohrofen werden die trockenen Formlinge unter Inertgasatmosphäre bei 500 °C über eine Zeitdauer von 2 Stunden carbonisiert. Anschließend wird das Carbonisat in einem Drehrohrofen bei 900 °C über eine Zeitdauer von 5 Stunden unter Inertgasatmosphäre mit Wasserdampf aktiviert. Die auf diese Weise hergestellte Formaktivkohle weist die in Tabelle 3 aufgeführten Produkteigenschaften auf.

30

Tabelle 3: Charakteristische Qualitätsmerkmale der Aktivkohle

Eigenschaft	Einheit	Spezifikation
Aschegehalt (i.wf.) nach DIN 51719	Gew.-%	6,8
Ball-Pan-Härte nach ASTM D 3802-79	Gew.-%	98,8
Jodzahl nach AWWA B 600-78	mg/g	1201
Methylenblauzahl nach DBA 6	ml	25

5

Beispiel 3

In diesem Ausführungsbeispiel wird die Trocknung der Formlinge näher betrachtet. Für diese Versuche wird ein Gemisch aus 63 Gew.-% Kohlemehl und 37 Gew.-% Melasse eingesetzt (Spezifikationen gemäß Tabelle 1). Dieses Gemisch weist einen Wassergehalt von ca. 11 Gew.-% auf.

(i) Fünf Teilschüttungen ungetrockneter Formkörper werden in flachen Wannen ausgebreitet (Schütthöhe ca. 20 mm) und bei 80 °C in einem Umlufttrockner zwischen 0,5 h und 4 h in ruhender Schüttung getrocknet. Der Trocknungsverlust der Teilschüttungen wird jeweils dokumentiert. Er nähert sich zeitlich asymptotisch einem Wert von durchschnittlich 12 Gew.-%, wobei bereits nach 2 h durchschnittlich 7,2 Gew.-% Trocknungsverlust gemessen werden.

(ii) Im Vergleich zu diesen Daten erfährt eine Teilschüttung ungetrockneter Pellets, die in einem CO₂-inertisierten Ofen 0,75 h bei 300 °C ruhend behandelt wird, einen Trocknungsverlust von 27,9 Gew.-%, wobei neben der Wasserfeuchte auch ca. 15 Gew.-% flüchtige organische Verbindungen ausgetrieben werden. Derart behandelte Schüttungen sind jedoch durch das Auftreten eines Feinanteils gekennzeichnet, der aus scheibenförmig abgeplatzten Pelletstücken besteht. Unter dem Lichtmikroskop ist an einer zufälligen Auswahl von Einzelpellets eine signifikant höhere Anzahl tiefer Querrisse innerhalb dieser Formkörper zu erkennen.

(iii) Eine Teilschüttung ungetrockneter Formkörper wird zunächst in einem Umlufttrockner 4 h bei 80 °C in ruhender Schüttung und anschließend 0,75 h bei 300 °C in einem CO₂-inertisierten Ofen in ruhender Schüttung getrocknet. Der Trocknungsverlust beträgt 28,7 Gew.-%.

Nach der Trocknung der Teilschüttungen gemäß den oben genannten alternativen Methoden werden anschließend die Ball-Pan-Härte der getrockneten Formlinge nach ASTM D 3802-79 bestimmt, die in Tabelle 4 dokumentiert sind.

5

Tabelle 4: Behandlungsart und resultierende Ball-Pan-Härte der getrockneten Formlinge.

Behandlung		Ball-Pan-Härte nach ASTM D 3802-79
(i)	Ruhende Lagerung bei 80 °C für 4 h	99,0 Gew.-%
(ii)	Ruhende Lagerung bei 300 °C für 0,75 h	99,2 Gew.-%
(iii)	Ruhende Lagerung bei 80 °C für 4 h mit anschließender Lagerung bei 300 °C für 0,75 h	99,8 Gew.-%

Die getrockneten Formlinge besitzen gute bis sehr gute Härten (vgl. Tabelle 4). Obgleich die bei 300 °C getrocknete Probe (ii) eine geringfügig bessere Härte besitzt als die bei 80 °C getrocknete Probe (i), ist die Behandlung nach Methode (ii) nicht vorteilhaft. Dies liegt in dem durch Abplatzungen entstandenen Feinanteil begründet. Darüber hinaus weisen die nach Methode (ii) getrockneten Formlinge - wie oben erwähnt - Risse und Klüfte auf, die den Kornverband schwächen, insbesondere im Hinblick auf die weitere thermische Behandlung in der Carbonisierung und Aktivierung. Demgegenüber erreichen die nach Methode (iii) getrockneten Formkörper eine sehr gute Härte, ohne dass Abplatzungen, Risse oder Klüfte erkennbar sind. Diese Methode (iii) stellt die Abfolge des erfindungsgemäßen Verfahrens bezüglich der Trocknung und der anschließenden weiteren Aufheizung im Carbonisator hinreichend gut nach.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle mit den folgenden Schritten:
 - Vermahlung eines oder mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien,
 - homogene Vermischung des vermahlenden kohlenstoffhaltigen Materials mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist,
 - Formgebung der Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel zu Formkörpern,
 - Trocknung der Formkörper vor der Carbonisierung zur Festigung des Kornverbandes bis auf ≤ 3 Gew.-% Gesamtwassergehalt,
 - Carbonisierung der Formkörper und
 - Aktivierung der Formkörper mittels eines Aktivierungsgases.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung in ruhender Schüttung und/oder in einem Bandtrockner durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass bei der Trocknung der Formkörper ein erhitzter und gegebenenfalls sauerstoffreduzierter oder -freier Gasstrom über die Formkörper geführt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper bis auf ≤ 1 Gew.-% Gesamtwassergehalt getrocknet werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung der Formkörper bei Temperaturen von 40 bis 170 °C, insbesondere bei 60 bis 150 °C, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung der Formkörper unterhalb ihrer Selbstentzündungstemperatur durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper innerhalb von 0,2 bis 12 Stunden, insbesondere innerhalb von 0,5 bis 6 Stunden, getrocknet werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Material Holzkohle, Holzkohle aus Altholz, Torfkohle, Steinobstkerne, Nussschalen, Steinkohlenkoks und/oder Braunkohlenkoks, verwendet wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass ein kohlenstoffhaltiges Material verwendet wird, welches durch natürliche und/oder künstliche thermische Behandlung eines oder mehrerer kohlenstoffhaltiger Pflanzenprodukte carbonisiert ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Material Holzkohle und/oder Holzkohle aus Altholz, insbesondere Buchenholzkohle, verwendet wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass dem kohlenstoffhaltigen Material und/oder dem Bindemittel ein oder mehrere Zuschlagstoffe zugesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass als Zuschlagstoff KOH-Lösung, K_2CO_3 , Tenside, Stearate und/oder Carboxymethylcellulose zugesetzt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass 100 Gew.-% des kohlenstoffhaltigen Materials auf eine Korngröße $< 60 \mu m$ vermahlen werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 95 Gew.-% des kohlenstoffhaltigen Materials auf eine Korngröße zwischen 10 und $45 \mu m$ vermahlen werden.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass als wasserhaltiges Bindemittel ein Bindemittel mit 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere mit 15 bis 25 Gew.-%, Wasser verwendet wird.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass als wasserhaltiges Bindemittel Melasse verwendet wird.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass als gegebenenfalls vorhandenes nicht-wasserhaltiges Bindemittel Steinkohlenteer, Holzkohlenteer, Bitumen und/oder ein anorganisches Gel verwendet wird.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel 10 bis 60 Gew.-% Bindemittel, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, eingesetzt werden.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte Mischung und Formgebung in einer oder in zwei getrennten Apparaturen durchgeführt werden.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten Formkörper bei Temperaturen von 400 bis 750 °C, insbesondere bei 500 bis 650 °C, carbonisiert werden.
21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten Formkörper in einem Dreizonen-Drehrohr carbonisiert werden.
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten und carbonisierten Formkörper bei Temperaturen von 700 bis 1000 °C, insbesondere bei 800 bis 950 °C, aktiviert werden.
23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass die getrockneten und carbonisierten Formkörper mit Wasserdampf und/oder Kohlendioxid aktiviert werden.
24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, dass zunächst die kohlenstoffhaltigen Materialien vor, während oder nach der Vermahlung homogen vermischt werden und

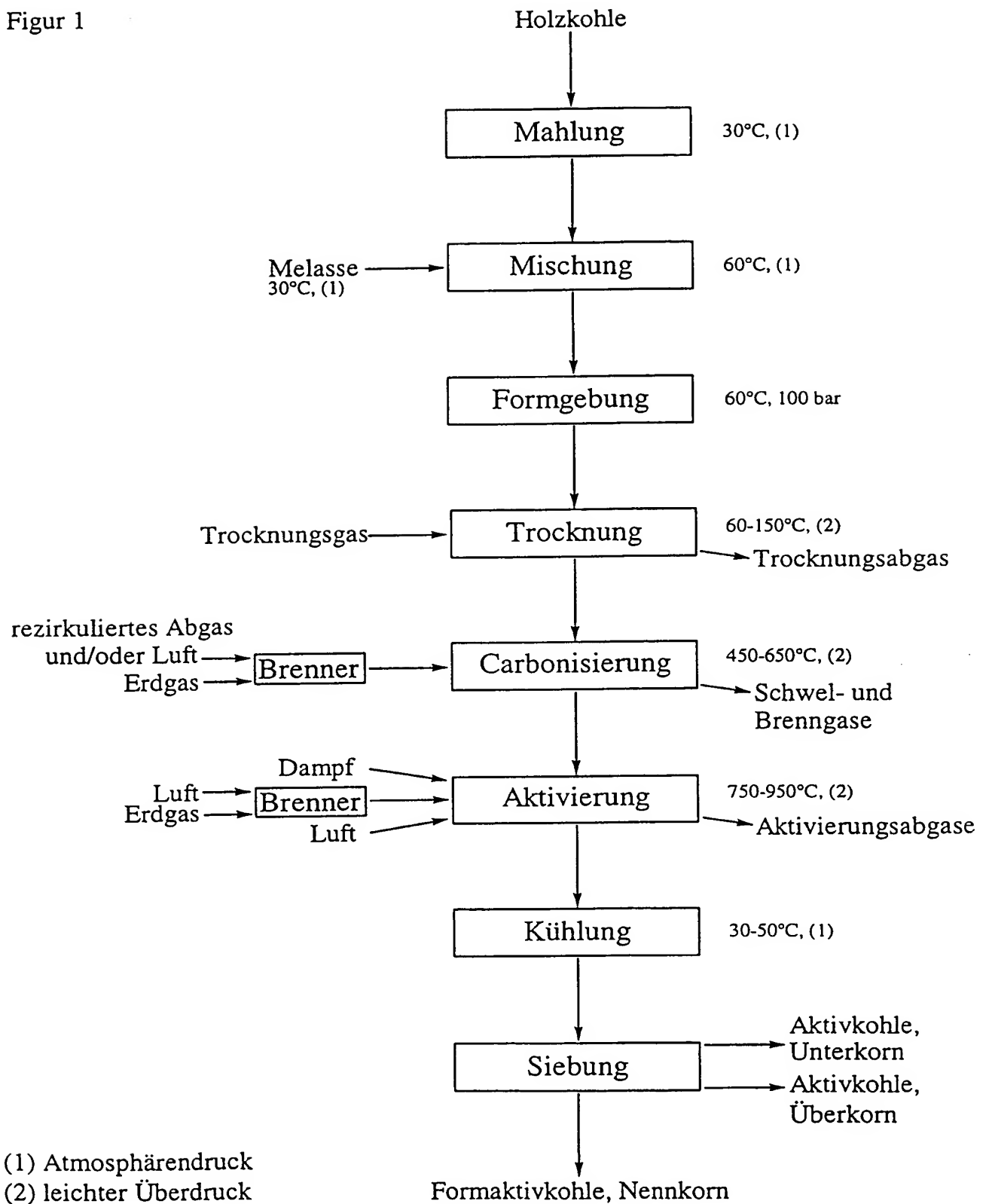
dass anschließend diese Feststoffmischung mit dem wasserhaltigen Bindemittel oder der Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt wird.

25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24,
dadurch gekennzeichnet, dass zunächst die Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen miteinander vermischt werden und dass anschließend diese Bindemittelmischung mit dem kohlenstoffhaltigen Material oder der Mischung mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien homogen vermischt wird.
26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25,
dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein bereits vermahlenes kohlenstoffhaltiges Material verwendet wird.
27. Formaktivkohle erhältlich nach einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle. Hierzu wird kohlenstoffhaltiges Material oder eine Mischung mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien
5 nach der Vermahlung mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt. Dann wird die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel zu Formkörpern geformt. Diese werden zur Festigung des Kornverbandes erfindungsgemäß auf einen Gesamtwassergehalt von maximal 3 Gew.-% bezogen auf das Formkörpergewicht
0 getrocknet. Die derart geformten und getrockneten Formkörper werden nachfolgend einer Carbonisierung und abschließend einer Gasaktivierung unterzogen.

Figur 1



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78138 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 31/08, 31/10

100 03 660.0 28. Januar 2000 (28.01.2000) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01881

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2000 (06.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(72) Erfinder; und

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

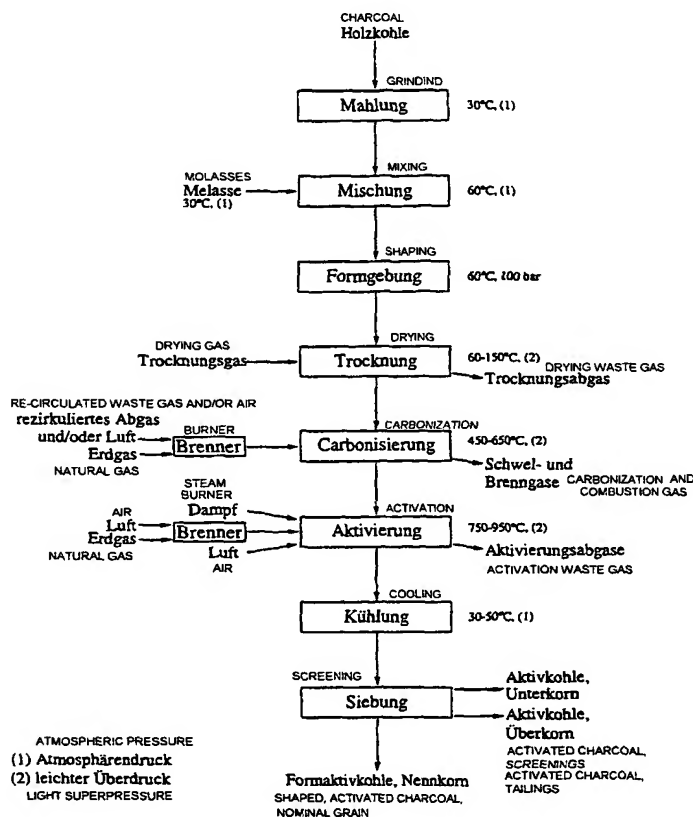
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GUDERIAN, Joachim** [DE/DE]; Eckener Strasse 62, D-44581 Castrop-Rauxel (DE). **HEIL, Volker** [DE/DE]; Lessingstrasse 52, D-44147 Dortmund (DE). **HORN, Christian** [DE/DE]; Löwenstrasse 29, D-44135 Dortmund (DE). **FESEKER,**

(30) Angaben zur Priorität:
199 28 001.0 18. Juni 1999 (18.06.1999) DE
199 60 921.7 17. Dezember 1999 (17.12.1999) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHAPED, ACTIVATED CHARCOAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMAKTIVKOHLE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing shaped, activated charcoal. According to the method, after being ground, carbon-bearing material, or a mixture of several carbon-bearing materials are rendered homogenous with a binding agent which contains water, or a mixture of several binding agents, at least one of which contains water. The mixture of carbon-bearing material and binding agent is then formed into shaped bodies. According to the invention, in order to consolidate the grain formation, these are dried until they exhibit a maximum total water content of 3 % by wt. in relation to the shaped body. The shaped bodies which have been formed and dried in this manner are then subjected to a carbonization and subsequently a gas activation process.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle. Hierzu wird kohlenstoffhaltiges Material oder eine Mischung mehrerer kohlenstoffhaltiger Materialien nach der Vermahlung mit einem wasserhaltigen Bindemittel oder einer Mischung mehrerer Bindemittel, von denen mindestens eines wasserhaltig ist, homogen vermischt. Dann wird die Mischung aus kohlenstoffhaltigem Material und Bindemittel zu Formkörpern geformt. Diese werden zur Festigung des Kornverbandes erfindungsgemäß auf einen Gesamtwassergehalt von maximal 3 Gew.-% bezogen auf das Formkörpergewicht getrocknet. Die derart geformten und getrockneten

Formkörper werden nachfolgend einer Carbonisierung und abschließend einer Gasaktivierung unterzogen.

WO 00/78138 A3



Michael [DE/DE]; Hamburger Strasse 34, D-44135 Dortmund (DE). SOHNEMANN, Jens [DE/DE]; Harnackstrasse 31, D-44139 Dortmund (DE).

europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen**

Recherchenberichts: 13. Dezember 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

10/018117

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 99-35159	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 01881	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/06/1999
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER...		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B31/08 C01B31/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 2 546 903 A (JACQUE C. MORRELL) 27. März 1951 (1951-03-27) das ganze Dokument ---	1,8-10, 19-23, 26,27 2-7,14, 15
X A	US 4 002 587 A (WATANABE YASUO ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11) das ganze Dokument --- -/--	1,5,6,8, 9,16,17, 19,20, 22,23, 26,27 15,18, 24,25

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 725 036 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 7. August 1996 (1996-08-07)	1,8,9, 11,16, 17,20, 23,26,27
A	das ganze Dokument	14,15, 18,24,25
A	--- DE 42 34 785 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,27
A	--- DE 42 34 786 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT ;MID WEST AKTIVKOHLE GMBH (DE)) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,27
A	--- DE 44 16 576 C (BRAEUTIGAM JOERG) 9. November 1995 (1995-11-09) das ganze Dokument	1,27
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199345 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1993-357020 XP002167798 & JP 05 262511 A (EBARA INFILCO KK), 12. Oktober 1993 (1993-10-12) Zusammenfassung	1,27
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199814 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1998-157865 XP002167799 & RU 2 086 504 C (ZARYA STOCK CO), 10. August 1997 (1997-08-10) Zusammenfassung	1,27
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199612 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1996-114724 XP002167800 & RU 2 038 295 C (ELEKTROSTALSK NEORGANIKA RES PRODN ASSOC), 27. Juni 1995 (1995-06-27) Zusammenfassung	1,27
	--- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198336 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1983-757608 XP002167801 & SU 971 789 A (HYDROLYSIS IND RES), 7. November 1982 (1982-11-07) Zusammenfassung ----	1,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198906 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1989-045629 XP002167802 & SU 1 414 777 A (ALIPHANOV N N), 7. August 1988 (1988-08-07) Zusammenfassung -----	1,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01881

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2546903	A	27-03-1951	NONE	
US 4002587	A	11-01-1977	JP 51090995 A	10-08-1976
EP 0725036	A	07-08-1996	JP 8208211 A	13-08-1996
			JP 9020509 A	21-01-1997
			JP 9067113 A	11-03-1997
			CN 1137021 A	04-12-1996
			DE 69603515 D	09-09-1999
			DE 69603515 T	25-11-1999
			US 5965479 A	12-10-1999
DE 4234785	A	22-04-1993	NONE	
DE 4234786	A	22-04-1993	NONE	
DE 4416576	C	09-11-1995	DE 19538373 A	17-04-1997
JP 5262511	A	12-10-1993	JP 2548658 B	30-10-1996
RU 2086504	C	10-08-1997	NONE	
RU 2038295	C	27-06-1995	NONE	
SU 971789	A	07-11-1982	NONE	
SU 1414777	A	07-08-1988	NONE	

10/018117
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 01.2067.3.wa	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01881	International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 31/08		
Applicant GERMAN CARBON TETEROW GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED
MAY 31 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 23 December 2000 (23.12.00)	Date of completion of this report 28 September 2001 (28.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01881

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-13, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 1-27, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages 1/1, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/01881

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 27	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 27	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 27	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

- D1:** US-A-2 546 903 (JACQUE C. MORRELL)
27 March 1951 (1951-03-27)
- D2:** US-A-4 002 587 (WATANABE YASUO ET AL)
11 January 1977 (1977-01-11)
- D3:** EP-A-0 725 036 (MITSUBISHI CHEM CORP)
7 August 1996 (1996-08-07)
- D4:** DE-A-42 34 785 (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT)
22 April 1993 (1993-04-22), cited in the
application
- D5:** DE-A-42 34 786 (CARBON CONSULT GES FUER UMWELT;
MID WEST AKTIVKOHLE GMBH (DE)) 22 April 1993
(1993-04-22), cited in the application

1. Novelty:

1.1 Since none of the search report citations discloses all the features of **Claim 1**, that claim and dependent **Claims 2 to 26** are considered novel.

1.2 As stated in point 2 (inventive step), the shaped activated carbon as per **Claim 27** differs from the known shaped activated carbon, as disclosed in D3 to

D5, by an improved state of the grain structure, without loss of hardness or flaking.

Therefore the subject matter of Claim 27 can also be considered novel.

2. Inventive step:

- 2.1 The subject matter of **Claim 1** of the present application differs from the disclosure in the prior art (D3 to D5) in that the conventional hardening step (rotary tubular kiln at 200-400°C) is replaced by a drying step at lower temperatures (40-170°C), and in that at least one aqueous binder is used.

The molasses mentioned in D4 and D5 is considered equivalent replacement material to tar and pitch in the cited documents, not as an aqueous binder.

In fact the teachings of D3 to D5 do not suggest such method conditions to a person skilled in the art.

The object of the present invention can thus be considered that of producing a shaped activated carbon which has a large active surface area and better hardness than the prior art activated carbon.

The replacing of the hardening step by a drying step appears to lead to the dried shaped bodies' being able to be easily carbonized and activated, without weakening the grain structure or causing loss of hardness or flaking, as can occur with hardened shaped bodies (D3 to D5).

Therefore Claim 1 of the present application can be considered inventive.

2.2 Dependent **Claims 1 to 26** and **Claim 27** can also be considered inventive.

10/018117

15

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 02 OCT 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 99-35159	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01881	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 18/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01B31/08		
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER...et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt **5** Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 23/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Zimpfer, E Tel. Nr. +49 89 2399 7881 

I. Grundlag des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-27 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01881

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-27
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-27
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-27
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Der Prüfung werden folgende Anmeldungsunterlagen zugrunde gelegt:

Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-27 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-A-2 546 903 (JACQUE C. MORRELL) 27. März 1951 (1951-03-27)

D2: US-A-4 002 587 (WATANABE YASUO ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11)

D3: EP-A-0 725 036 (MITSUBISHI CHEM CORP) 7. August 1996 (1996-08-07)

D4: DE 42 34 785 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt

D5: DE 42 34 786 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT ;MID WEST AKTIVKOHLE GMBH (DE)) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt

1. Neuheit :

1.1 Da keines der im Recherchenbericht zitierten Dokumente alle Merkmale des **Anspruchs 1** offenbart, werden dieser sowie die abhängige **Ansprüche 2 bis 26**, als neu betrachtet.

1.2 Wie unter Punkt 2 (erfinderische Tätigkeit) ausgeführt, unterscheiden sich die Formaktivkohlen gemäß **Anspruch 27** von bekannten Formaktivkohlen wie in D3 bis D5 offenbart, durch einem besseren Zustand des Kornverbands, ohne Härteverlusten oder Abplatzungen.

Deswegen ist also der Gegenstand des Anspruchs 27 auch als neu zubetrachten.

2. Erfinderische Tätigkeit :

- 2.1** Der Gegenstand des **Anspruchs 1** der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich der Offenbarung vom Stand der Technik (D3 bis D5), in dem den üblichen Härtungsschritt (Drehrohröfen bei 200-400°C) durch einen Trocknungsschritt bei niedrigeren Temperaturen (40 bis 170 °C) ersetzt wird, und daß wenigstens ein wasserhaltiges Bindemittel verwendet wird.

Die in D4 und D5 erwähnte Melasse wird in den genannten Dokumente als gleichwertiger Ersatzstoff von Teer und Pech angesehen, und nicht als wasserhaltiges Bindemittel.

Die Lehren aus D3 bis D5 geben dem Fachmann in der Tat keinen Hinweis auf solchen Verfahrensbedingungen.

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, eine Formaktivkohle herzustellen die große aktive Oberflächen und eine verbesserte Härte im Vergleich mit dem Stand der Technik, aufweist.

Der Ersatz des Härtungsschritt durch einen Trocknungsschritt scheint zu Folge zu haben, daß die getrocknete Formkörper problemlos carbonisiert und aktiviert werden können, ohne Schwächung des Kornverbands, Härteverlusten und Abplatzungen wie es mit gehärteten Formkörper (D3 bis D5) der Fall sein kann.

Deswegen ist Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung als erfinderisch zu betrachten.

- 2.2** Die abhängigen **Ansprüche 1 bis 26**, und der **Anspruch 27**, sind auch als erfinderisch zu betrachten.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B31/08 C01B31/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 2 546 903 A (JACQUE C. MORRELL) 27. März 1951 (1951-03-27) das ganze Dokument	1,8-10, 19-23, 26,27 2-7,14, 15
X A	US 4 002 587 A (WATANABE YASUO ET AL) 11. Januar 1977 (1977-01-11) das ganze Dokument	1,5,6,8, 9,16,17, 19,20, 22,23, 26,27 15,18, 24,25

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 725 036 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 7. August 1996 (1996-08-07)	1,8,9, 11,16, 17,20, 23,26,27
A	das ganze Dokument	14,15, 18,24,25
A	---- DE 42 34 785 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,27
A	---- DE 42 34 786 A (CARBO CONSULT GES FUER UMWELT ;MID WEST AKTIVKOHLE GMBH (DE)) 22. April 1993 (1993-04-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,27
A	---- DE 44 16 576 C (BRAEUTIGAM JOERG) 9. November 1995 (1995-11-09) das ganze Dokument	1,27
A	---- DATABASE WPI Section Ch, Week 199345 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1993-357020 XP002167798 & JP 05 262511 A (EBARA INFILCO KK), 12. Oktober 1993 (1993-10-12) Zusammenfassung	1,27
A	---- DATABASE WPI Section Ch, Week 199814 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1998-157865 XP002167799 & RU 2 086 504 C (ZARYA STOCK CO), 10. August 1997 (1997-08-10) Zusammenfassung	1,27
A	---- DATABASE WPI Section Ch, Week 199612 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1996-114724 XP002167800 & RU 2 038 295 C (ELEKTROSTALSK NEORGANIKA RES PRODN ASSOC), 27. Juni 1995 (1995-06-27) Zusammenfassung	1,27
	---- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198336 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1983-757608 XP002167801 & SU 971 789 A (HYDROLYSIS IND RES), 7. November 1982 (1982-11-07) Zusammenfassung ---	1,27
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198906 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1989-045629 XP002167802 & SU 1 414 777 A (ALIPHANOV N N), 7. August 1988 (1988-08-07) Zusammenfassung -----	1,27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01881

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2546903	A	27-03-1951	KEINE		
US 4002587	A	11-01-1977	JP 51090995	A	10-08-1976
EP 0725036	A	07-08-1996	JP 8208211	A	13-08-1996
			JP 9020509	A	21-01-1997
			JP 9067113	A	11-03-1997
			CN 1137021	A	04-12-1996
			DE 69603515	D	09-09-1999
			DE 69603515	T	25-11-1999
			US 5965479	A	12-10-1999
DE 4234785	A	22-04-1993	KEINE		
DE 4234786	A	22-04-1993	KEINE		
DE 4416576	C	09-11-1995	DE 19538373	A	17-04-1997
JP 5262511	A	12-10-1993	JP 2548658	B	30-10-1996
RU 2086504	C	10-08-1997	KEINE		
RU 2038295	C	27-06-1995	KEINE		
SU 971789	A	07-11-1982	KEINE		
SU 1414777	A	07-08-1988	KEINE		

